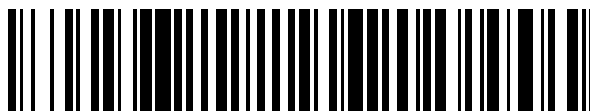


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 552**

51 Int. Cl.:

B01J 23/18 (2006.01)
B01J 23/20 (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01)
C07C 51/353 (2006.01)
C07C 67/343 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 27/16 (2006.01)
B01J 27/18 (2006.01)
C01B 21/097 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2011** **PCT/GB2011/051195**
87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2012** **WO12001395**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2011** **E 11729662 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018** **EP 2588229**

54 Título: **Proceso para la producción de ácidos o ésteres carboxílicos etilénicamente insaturados usando un sistema catalítico de óxido mixto nitrurado**

30 Prioridad:

01.07.2010 GB 201011092

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2019

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 2 702 552 T3

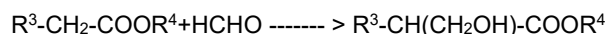
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

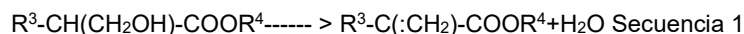
Proceso para la producción de ácidos o ésteres carboxílicos etilénicamente insaturados usando un sistema catalítico de óxido mixto nitrurado

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de ácidos o ésteres carboxílicos etilénicamente insaturados, particularmente ácidos o ésteres carboxílicos α , β -insaturados, más particularmente ácidos (alc)acrílicos o (alc)acrilatos de alquilo tales como ácido (met)acrílico o (met)acrilatos de alquilo mediante la condensación de ácidos o ésteres carboxílicos con una fuente de metileno o etileno, tal como formaldehído o una fuente adecuada de los mismos en presencia de catalizadores de óxido mixto nitrurado. En particular, pero no exclusivamente, la invención se refiere a un proceso para la producción de ácido (met)acrílico o ésteres alquílicos del mismo, por ejemplo, metacrilato de metilo, mediante la condensación de ácido propiónico o ésteres alquílicos del mismo con formaldehído o una fuente del mismo en presencia de tales catalizadores de óxido mixto nitrurado.

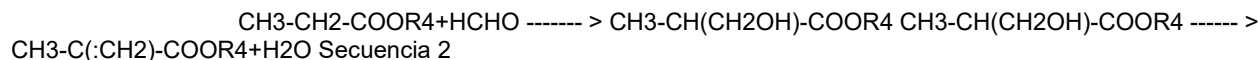
Tales ácidos o ésteres pueden considerarse como producidos de acuerdo con la fórmula haciendo reaccionar un ácido alcanoico (o éster) de la fórmula $R^3-CH_2-COOR^4$, donde R^3 y R^4 son cada uno, independientemente, un sustituyente adecuado conocido en la técnica de compuestos acrílicos tal como hidrógeno o un grupo alquilo, especialmente un grupo alquilo inferior que contiene, por ejemplo, 1-4 átomos de carbono, con una fuente de metileno adecuada, por ejemplo, una fuente de formaldehído. Por tanto, por ejemplo, el ácido metacrílico o los ésteres alquílicos del mismo, especialmente el metacrilato de metilo, pueden elaborarse mediante la reacción catalítica del ácido propiónico, o el correspondiente éster alquílico, por ejemplo, propionato de metilo, con formaldehído como fuente de metileno de acuerdo con la secuencia de reacción 1.



y



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



La secuencia de reacción 1 o 2 anterior se efectúa típicamente a una temperatura elevada, habitualmente en el intervalo de 250-400 °C, usando un catalizador ácido/base. Cuando el producto deseado es un éster, la reacción se efectúa preferiblemente en presencia del alcohol relevante para minimizar la formación del ácido correspondiente a través de la hidrólisis del éster. También por conveniencia, a menudo es deseable introducir el formaldehído en forma de formalina. Por lo tanto, para la producción de metacrilato de metilo, la mezcla de reacción alimentada al catalizador generalmente consistirá en propionato de metilo, metanol, formaldehído y agua.

Convencionalmente, el metacrilato de metilo se ha producido industrialmente a través de la llamada ruta de acetona-cianohidrina. El proceso es intensivo en capital y produce metacrilato de metilo a un coste relativamente alto.

El documento US4560790 describe la producción de ácidos carboxílicos y ésteres α,β -insaturados mediante la condensación de metilal con un ácido carboxílico o éster 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.

Sumitomo ha divulgado catalizadores de oxinitruro de metal para la preparación de productos α,β -insaturados usando formaldehído, JP 2005-213182A, nitrurando óxidos metálicos simples tales como Ta_2O_5 mediante tratamiento térmico con amoníaco. Los oxinitruros resultantes catalizaban la condensación en fase gaseosa de formaldehído (fuente de trioxano) con ácido propiónico hasta ácido metacrílico. Sumitomo también divulga la posibilidad de colocar estos óxidos metálicos simples sobre un soporte como sílice o alúmina.

El documento EP 1243574 divulga el uso de fosfatos de aluminio, silicoaluminofosfatos y aluminasilice amorfa mesoporosa y sus equivalentes nitrurados u oxinitruados para catalizar la condensación aldólica mixta de un n-alquilaldehído y benzaldehído hasta α -n-amilcinamalaldehído. No se encontró ni enseñó ninguna mejora notable para los catalizadores nitrurados. No hay divulgación del uso de un soporte. De hecho, se observó un aumento en el rendimiento de productos secundarios para los catalizadores nitrurados.

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

Los inventores han analizado para comparar el efecto de nitruración del soporte de sílice. La sílice no modificada es efectivamente inerte en la reacción de condensación entre formaldehído y ácido propiónico para producir MMA. La

nitruración de la sílice introdujo una actividad muy baja, dando pequeños rendimientos de MMA y metacroleína. El rendimiento catalítico de la sílice nitrurada era muy similar al del nitruro de silicio (Si_3N_4), que tiene una superficie hidratada análoga a la de la sílice. Por lo tanto, en comparación con la sílice impregnada con Cs, la sílice nitrurada no es adecuada para usar en la reacción de condensación entre formaldehído y un ácido o éster carboxílico para producir MMA.

Sin embargo, se ha encontrado ahora que una combinación particular de estados de oxidación de metales en un óxido metálico mixto que ha sido nitrurado puede proporcionar una selectividad sorprendentemente alta para los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados o el producto de éster en la reacción de una fuente de metileno o etileno, tal como formaldehído o una fuente adecuada del mismo, con un ácido o éster carboxílico para producir ácidos o ésteres carboxílicos etilénicamente insaturados, en particular ácidos o ésteres carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir un ácido o éster carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, que comprende las etapas de poner en contacto formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un ácido o éster carboxílico de fórmula $\text{R}^3\text{-CH}_2\text{-COOR}^4$ en la que R^4 es hidrógeno o un grupo alquilo y R^3 es hidrógeno, un grupo alquilo o arilo, en presencia de un catalizador y opcionalmente en presencia de un alcohol, en el que el catalizador comprende un óxido metálico nitrurado que tiene al menos dos tipos de cationes metálicos, M^1 y M^2 , en los que M^1 se selecciona de los metales del grupo 3, 4, 13 (también llamado IIIA) o 14 (también llamado IVA) de la tabla periódica y M^2 se selecciona de fósforo o los metales de los grupos 5 o 15 (también llamados VA) de la tabla periódica.

El experto en la materia apreciará que la invención es distinta de la existencia de una monocapa molecular incidental de un catalizador de óxido metálico simple nitrurado formada sobre un soporte de otro óxido metálico. Sin embargo, para evitar dudas, típicamente, los cationes del catalizador, M^1 y M^2 , y los aniones de óxido y nitruro se distribuyen uniformemente por todo el catalizador de óxido de metal nitrurado, extendiéndose dicho catalizador a múltiples capas moleculares, más típicamente al menos 2 nm, lo más típicamente al menos 5 nm, especialmente al menos 10 nm de grosor promedio. Este no sería el caso con una capa de óxido de metal nitrurado simple sobre un soporte donde el metal del soporte solo interactúa al nivel de la monocapa molecular del catalizador sobre el soporte (típicamente, aproximadamente 1 nm de espesor) y no por todo el catalizador. Además, en la invención, los cationes metálicos, M^1 y M^2 y el óxido y nitruro del catalizador son exclusivamente del catalizador y no de un soporte para el catalizador. Por tanto, en general, el catalizador de la invención no es una monocapa molecular sobre un soporte para el catalizador, sino un catalizador de múltiples capas que tiene las propiedades definidas en la invención en todo su contenido.

Por tanto, en general, los cationes o aniones que forman el catalizador de óxido de metal nitrurado no son simultáneamente cationes o aniones metálicos de un soporte catalítico a menos que, independientemente del soporte, el catalizador esté de acuerdo con la invención en todo su contenido.

Típicamente, el óxido metálico nitrurado empleado en la presente invención existe y se usa independientemente de cualquier soporte catalítico. Sin embargo, cuando se usa sobre un soporte, el óxido de metal mixto nitrurado proporciona una superficie catalítica de óxido de metal mixto nitrurado que tiene cationes de tipo M^1 y de tipo M^2 y aniones de oxígeno y nitrógeno independientemente de cualquier catión metálico y aniones de oxígeno o nitrógeno formados o aportados por el soporte.

Además de la alta selectividad lograda por los catalizadores empleados en la presente invención, se ha encontrado que el uso del catalizador produce niveles notablemente bajos de productos secundarios no deseados en la reacción de formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un ácido o éster carboxílico para producir un ácido o éster carboxílico etilénicamente insaturado. En particular, niveles notablemente bajos de isobutirato de metilo (MIB), tolueno y dietilcetona en comparación con los catalizadores convencionales, tales como fosfato de aluminio. Además, los catalizadores proporcionan una excelente actividad.

La presente invención proporciona por tanto ventajosamente un procedimiento exitoso para mejorar la selectividad de catalizadores fuertemente ácidos. La alta selectividad (hasta el 95 %) obtenida con los catalizadores nitrurados indica que la catálisis de tipo ácido puede proporcionar una selectividad viable de ácido o éster carboxílico etilénicamente insaturado.

Preferiblemente, el óxido mixto nitrurado se prepara nitrurando el óxido mixto. Típicamente, se encuentra que los tratamientos de nitruración cortos de entre 3 y 15 horas son efectivos en la nitruración de la superficie catalítica. Sin embargo, se pueden llevar a cabo nitruraciones más cortas o más largas dependiendo de las condiciones de nitruración y los sustratos.

Preferiblemente, el óxido mixto nitrurado consiste en dos a cuatro cationes metálicos y aniones de oxígeno y nitrógeno.

Por lo tanto, es una fórmula preferida para el óxido mixto $\text{M}^1_x\text{M}^2_y\text{O}_n$, en la que M^1 es uno o más cationes $2+$, $3+$ o $4+$ y M^2 es un catión $5+$ en la que x es el número de átomos de M^1 , y es el número de átomos de M^2 y n es el número de átomos de oxígeno. Por tanto, el óxido metálico nitrurado se puede dar por la fórmula $\text{M}^1_x\text{M}^2_y\text{O}_n\text{N}_z$ en la que Z es el número promedio de átomos de nitrógeno y en la que x , y , n y z pueden ser cada uno un número decimal o un entero

positivo. En general, x, y, n y z pueden estar independientemente entre 0,1 y 20, más preferiblemente, entre 0,1 y 10, lo más preferiblemente, entre 0,1 y 5. En una fórmula particularmente preferida, x e y son 1 y n y z son números que proporcionan equilibrio aniónico a la carga catiónica de M^1 y M^2 .

5 Típicamente, el tipo de metal M^1 se puede seleccionar de uno o más metales en la lista que consiste en: -B, Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Ac, Si, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf o Rf, más preferiblemente, Al, Ga o La, lo más preferiblemente, Al. Típicamente, el tipo de metal M^2 en el proceso de la presente invención se puede seleccionar de uno o más metales en la lista que consiste en: -P(5+), Nb(5+), As(5+) Sb(5+) o Ta(5+), más preferiblemente, P(5+), Nb(5+) o Sb(5+), lo
10 que consiste en: -Nb(5+), As(5+), Sb(5+) o Ta (5+), más preferiblemente, Nb(5+) o Sb(5+), lo más preferiblemente, Nb(5+).

Ventajosamente, el uso de una mezcla de metales de tipo M^1 da más flexibilidad para modificar el equilibrio ácido-base del catalizador. En particular, se puede introducir metal M^1 adicional para proporcionar un aumento o disminución de la acidez según sea apropiado. Son metales modificadores M^1 preferidos para este fin bario y lantano.

15 Preferiblemente, M^1 es/son un catión o cationes en el estado de oxidación 3+. Preferiblemente, M^2 es un catión en el estado de oxidación +5.

20 Suponiendo que el nitrógeno no es un metal, dichos cationes metálicos de tipo M^1 y M^2 , ya sea que esté presente uno o más de cada tipo, pueden formar de 90 a 100 % en moles del metal total presente en el óxido de metal mixto, más especialmente, 95-100 % en moles, lo más especialmente, 97-100 % en moles, particularmente, sustancialmente 100 % en moles. Si está presente otro metal del tipo M^3 expuesto a continuación y/u otro tipo de metal, los metales de tipo M^1 y M^2 pueden formar hasta un 99,99 o 99,89 o 99,90 % en moles del metal total presente, más típicamente, hasta
25 un 99,90 o 99,80 % en moles del metal total presente en el óxido de metal con los mismos límites inferiores que los expuestos anteriormente.

Preferiblemente, el oxígeno y el nitrógeno pueden formar de 50 a 100 % en moles del total no metálico presente en el óxido metálico de la invención, más preferiblemente, 70-100 % en moles del total no metálico presente en el óxido metálico, lo más preferiblemente, 80-100 % en moles del total no metálico presente, especialmente, 90-100 % en moles del total no metálico presente en el óxido metálico, más especialmente, 99 %-100 % en moles, lo más especialmente sustancialmente 100 % en moles.

30 Para evitar dudas, los no metales en la presente memoria no incluyen los elementos "metaloides" boro, silicio, fósforo, germanio, arsénico, antimonio, telurio y polonio, pero incluyen todos los elementos que tienen números atómicos más altos que los elementos nombrados en su período respectivo de la tabla periódica.

Preferiblemente, el óxido metálico nitrurado forma un 50-100 % en peso del catalizador, más preferiblemente, un 80-100 % en peso, lo más preferiblemente un 90-100 % en peso, especialmente, un 95-100 % en peso, más
40 especialmente un 97-100 % en peso, lo más especialmente un 99-100 % en peso del catalizador. El resto del catalizador se compone de impurezas, aglutinantes o materiales inertes. En general, el óxido metálico nitrurado forma aproximadamente el 100 % del catalizador.

45 Sin embargo, cuando se usa un aglutinante, puede formar hasta el 50 % en peso del catalizador. Como alternativa, el aglutinante puede usarse junto con un soporte de catalizador para unir el catalizador al soporte. En este último caso, el aglutinante no forma parte del catalizador como tal.

Los aglutinantes adecuados para el catalizador serán conocidos por los expertos en la técnica. Los ejemplos no limitantes de aglutinantes adecuados incluyen sílice (incluyendo sílice coloidal), sílice-alúmina, tal como sílice-alúmina convencional, alúmina recubierta de sílice y sílice recubierta de alúmina, y alúmina, tal como (pseudo)boehmita, gibsita, titania, alúmina recubierta de titania, circonia, arcillas catiónicas o arcillas aniónicas tales como saponita, bentonita, caolín, sepiolita o hidrotalcita o mezclas de las mismas. Los aglutinantes preferidos son sílice, alúmina y circonia o mezclas de los mismos.

55 Las partículas de óxido de metal nitrurado se pueden incrustar en el aglutinante o viceversa. Generalmente, cuando se usa como parte del catalizador, el aglutinante funciona como un adhesivo para mantener las partículas juntas. Preferiblemente, las partículas están distribuidas homogéneamente dentro del aglutinante o viceversa. La presencia del aglutinante generalmente conduce a un aumento en la resistencia mecánica del catalizador final.

60 El área superficial promedio típica del catalizador de óxido metálico está en el intervalo de 2-1000 m²g⁻¹, más preferiblemente, 5-400 m²g⁻¹, lo más preferiblemente, 10-300 m²g⁻¹ según lo medido por el procedimiento multipunto B.E.T. usando un analizador de área superficial y porosidad Micromeritics TriStar 3000. El material de referencia usado para verificar el rendimiento del instrumento es un polvo de negro de humo suministrado por Micromeritics con un área superficial de 30,6 m²/g (+/- 0,75 m²/g), número de pieza 004-16833-00.

65

El tamaño de partícula promedio típico de las partículas de catalizador está en el intervalo de 2 nm-10000 nm (10 μ), más preferiblemente, 5 nm- 4000 nm (4 μ), lo más preferiblemente, 10 nm-3000 nm (3 μ) medido por un Malvern Zetasizer Nano S usando dispersión de luz dinámica y usando patrones del NIST.

- 5 Si el material es poroso, es preferiblemente mesoporoso con un tamaño de poro promedio de entre 2 y 50 nm. El tamaño del poro se puede determinar por porosimetría de intrusión de mercurio usando patrones del NIST.

10 El volumen de poro promedio de las partículas de catalizador puede ser menor de 0,01 cm³/g, pero generalmente está en el intervalo de 0,01-2 cm³/g medido por adsorción de nitrógeno. Sin embargo, los catalizadores microporosos no son los más preferidos porque pueden inhibir el movimiento de reactivos a través del catalizador y es un volumen de poro promedio más preferido entre 0,3-1,2 cm³/g según lo medido por el procedimiento multipunto BET usando la adsorción de nitrógeno según ISO 15901-2: 2006. El Analizador de área superficial y porosidad de Micromeritics TriStar se usa para determinar el volumen de poro como en el caso de las medidas de área superficial y se emplean los mismos patrones.

15 En el caso de un catalizador no soportado, el óxido de metal nitrurado se puede usar directamente en forma de partículas de catalizador de flujo libre o junto con un aglutinante adecuado para crear un sólido de la forma y/o tamaño deseados. Las partículas pueden ser de cualquier tamaño adecuado y, por lo tanto, también en forma de polvo, gránulos o perlas con o sin aglutinante. Típicamente, el catalizador se usa en forma de un lecho fijo y con este fin se puede usar solo o sobre un soporte y, en este último caso, puede incluir un aglutinante catalítico adecuado para unirlo al soporte.

20 Sin embargo, también es posible usar el catalizador sobre un soporte. En este caso, el catalizador de óxido de metal nitrurado puede formar un recubrimiento de superficie adecuado sobre un soporte adecuado para un catalizador.

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

30 Las combinaciones preferidas de óxidos metálicos nitrurados para uso en la presente invención pueden seleccionarse de la lista que consiste en: - AlPON; ZrPON; SnPON; ZrNbON; GaSbON; y GaAlPON. Estos óxidos no están soportados o están soportados sobre un soporte adecuado, por ejemplo, alúmina, sílice, nitruro de silicio, sílice coloidal, titanía o fosfato de aluminio.

35 El experto en la materia entenderá que un catalizador como se define en la presente memoria puede añadirse a un soporte mediante cualquier medio adecuado. El catalizador puede fijarse, preferiblemente por calcinación, sobre un soporte adecuado después de la deposición del compuesto sobre el soporte usando una sal adecuada en un disolvente adecuado y el posterior secado del soporte recubierto en superficie. Como alternativa, el catalizador o los precursores de sal de catalizador adecuados pueden coprecipitarse con el soporte o los precursores de soporte adecuados, tales como un sol de sílice, a partir de un disolvente adecuado. Preferiblemente, se usa un soporte de óxido, más preferiblemente, un soporte de óxido como se menciona en la presente memoria.

40 También es posible usar el catalizador como se define en la presente memoria en una mezcla o aditamento con otro catalizador como se define en la presente memoria o de otro modo con o sin un aglutinante adecuado. El nivel total de óxidos mixtos nitrurados, cationes y aniones y aglutinante puede ser el mismo que se expone en la presente memoria.

45 Sin embargo, se debería hacer una distinción entre un compuesto metálico como se define en la presente memoria y una monocapa de un compuesto metálico sobre un soporte de óxido metálico o un soporte que contiene nitrógeno, donde uno o más componentes, el metal M¹/M² y/u oxígeno y/o nitrógeno se proporcionan por el compuesto de superficie y los demás componentes, el metal M²/M¹ y/o nitrógeno y/u oxígeno, se proporcionan por el soporte. Tal disposición de monocapa no es un catalizador como se define en la presente memoria, sino más bien un catalizador diferente que está soportado. En esta disposición, los elementos M¹, M², N y O no forman un catalizador como se define en la presente memoria en todo el material catalizador. El recubrimiento de superficie consistirá en capas múltiples y las capas distintas de la monocapa no conformarán el catalizador como se define en la presente memoria.

50 Como se mencionó anteriormente, aunque al menos un metal del tipo M¹ y un metal del tipo M² están presentes en el catalizador, otros metales o cationes metálicos del tipo M³ también pueden estar presentes en el óxido metálico mixto. Típicamente, cuando está presente, el al menos un metal M³, ya sea en forma de catión o de otro modo, puede formar entre el 0,01 y el 10 % en moles del metal total presente, más preferiblemente, el 0,01-5 % en moles del metal total presente, lo más preferiblemente, 0,1-3 % en moles del metal total presente en el óxido metálico. Los metales M³ adecuados incluyen metales del grupo I de la tabla periódica, más preferiblemente litio, sodio, potasio, rubidio y/o cesio.

55 Preferiblemente, no hay otros tipos de metales presentes en el compuesto catalizador de óxido metálico por encima de un nivel de otros metales totales del 0,1 % en moles diferentes a los tipos M¹, M² y opcionalmente M³ como se definen todos en la presente memoria, más típicamente, no hay otros tipos de metales presentes en el compuesto

catalizador de óxido metálico por encima de un nivel de traza que los tipos M^1 , M^2 y opcionalmente M^3 como se definen todos en la presente memoria.

Típicamente, es posible incluir dos o más metales del tipo M^1 y/o M^2 dentro del alcance de la presente invención, más típicamente, hasta tres metales de cada tipo M^1 y/o M^2 , lo más típicamente, hasta dos metales de cada tipo M^1 y/o M^2 , especialmente, hasta dos metales de un tipo y solo un metal del otro tipo, más especialmente, solo un metal de cada tipo M^1 y M^2 : siendo posible todo lo anterior con o sin uno cualquiera o más metales del tipo M^3 .

Preferiblemente, incluyendo el al menos un metal M^1 y M^2 , el compuesto de óxido metálico puede tener hasta cuatro o más, preferiblemente hasta tres cationes metálicos en total, lo más preferiblemente, sin embargo, sólo hay dos cationes metálicos en el óxido metálico. Por lo tanto, se prefiere especialmente que el compuesto de óxido metálico consista en uno o dos de cada uno, más especialmente, uno de cada uno de los cationes metálicos M^1 y M^2 junto con aniones de oxígeno.

Una fórmula preferida adicional para el óxido metálico nitrurado es, por lo tanto, $M^1_n M^2_m M^3_q O_p N_s$, en la que M^1 es un catión, preferiblemente un catión $3+$ y M^2 es un catión, preferiblemente un catión $5+$, n , m , p y s pueden ser un número entero o decimal positivo y q puede ser un número entero o decimal positivo o cero. Generalmente, n y m pueden estar independientemente entre 0,1 y 20, más preferiblemente entre 0,1 y 10, lo más preferiblemente entre 0,1 y 5, mientras que s es el nivel molecular requerido de nitruración y p es un número que proporciona el equilibrio con la carga positiva restante proporcionada por n y m que no está equilibrada por s . En general, q puede estar entre 0 y 20, más preferiblemente, 0,1 y 10, lo más preferiblemente, 0,1 y 5. En una fórmula particularmente preferida, n y m son ambos 1. Para evitar dudas, los valores en n , m y q definidos anteriormente son también el número relativo total para metales de tipo M^1 , M^2 , M^3 si está presente más de un catión de cada tipo.

En general, el óxido metálico nitrurado como se define en la presente memoria es una molécula neutra y, por lo tanto, los aniones de oxígeno y nitrógeno cargados negativamente y, opcionalmente cualquier otro no metal, equilibran los metales cargados positivamente presentes.

Preferiblemente, la relación molar de oxígeno a nitrógeno en el óxido metálico mixto nitrurado está en el intervalo de 1:1 a 400:1, más preferiblemente, de 2:1 a 100:1, lo más preferiblemente de 3:1 a 40:1.

Preferiblemente, el nivel de nitrógeno en el óxido metálico mixto nitrurado está en el intervalo de 0,1 a 50 % en peso, más preferiblemente, de 0,5 a 20 % en peso, lo más preferiblemente, de 1 a 15 % en peso. Sin embargo, se apreciará que el % en peso de nitrógeno y oxígeno en el óxido metálico mixto nitrurado dependerá del peso molecular de los metales seleccionados.

Preferiblemente, el óxido mixto nitrurado consiste en los cationes metálicos M^1 y M^2 y los aniones de oxígeno y nitrógeno. Para evitar dudas, generalmente solo está presente un único metal de cada tipo. Sin embargo, también es posible incluir dos o más metales del tipo M^1 y/o M^2 dentro del contexto de la presente invención.

Como se menciona en la presente memoria, el término óxido metálico nitrurado debería entenderse en el sentido químico general como un compuesto iónico o covalente que tiene la fórmula general $(M^1)_n (M^2)_m (M^3)_q O_p N_s$ en la que n y m deben ser mayores que 0 y pueden tomar un valor decimal y q es independientemente mayor o igual a 0 y también puede tomar un valor decimal. En general, un compuesto principalmente iónico está formado por los óxidos metálicos nitrurados como se definen en la presente memoria. El compuesto de óxido metálico en sí no debería entenderse en ningún sentido no convencional como relacionado con un aditamiento de metales y/o nitruros, óxidos que no forman nuevos compuestos de óxido nitrurado como se definen en la presente memoria.

La relación molar de tipo M^1 a M^2 está generalmente en el intervalo de 10:1 a 1:10, más preferiblemente, 5:1 a 1:5, lo más preferiblemente, 3:1 a 1:3, especialmente, 2:1 a 1:2, más especialmente aproximadamente 1:1. Se apreciará que el oxígeno y el nitrógeno estarán generalmente presentes a un nivel para equilibrar la carga catiónica total.

El compuesto de óxido metálico mixto puede soportarse sobre un soporte adecuado tal como sílice, nitruro 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 dopante de metal alcalino puede seleccionarse de uno o más de cesio, potasio, sodio o litio, preferiblemente, cesio o potasio, más preferiblemente, cesio. Como alternativa, el óxido mixto puede estar dopado en sí mismo con uno cualquiera o más de los metales de dopaje mencionados anteriormente que representan M^3 en particular los del grupo I anteriores.

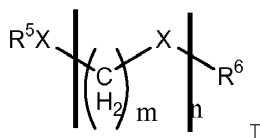
Preferiblemente, cuando se usa un soporte separado para el catalizador, la relación en peso de catalizador: soporte está en el intervalo de 10:1 a 1:50, más preferiblemente, 1:1 a 1:20, lo más preferiblemente, 2:3 a 1:10.

Ventajosamente, la selectividad del éster insaturado aumenta por los cationes dopantes que tienen una baja relación de carga a radio, por tanto se encontró que el cesio es más selectivo que el litio. Preferiblemente, por lo tanto, si se usa, el catión de metal dopante es cesio, rubidio y/o potasio, más preferiblemente, rubidio y/o cesio, lo más

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

Según un aspecto adicional de la presente divulgación, se proporciona un proceso de producción para la fabricación de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados o ésteres de los mismos, preferiblemente, un ácido o éster carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, que comprende las etapas de poner en contacto un ácido o éster alcanóico de la fórmula $R^3-CH_2-COOR^4$ con formaldehído o una fuente adecuada del mismo, opcionalmente en presencia de un alcohol, en la que R^3 y R^4 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo y R^3 también puede ser un grupo arilo, en presencia de un catalizador eficaz para catalizar la reacción, en el que el catalizador está de acuerdo con el catalizador empleado en la presente invención.

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 entero de 1 a 100, y m es 1.

Preferiblemente, R^5 y R^6 se seleccionan independientemente de alquilo C_1-C_{12} , alqueno o arilo como se definen en la presente memoria 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 entero de 1 a 10, más preferiblemente 1 a 5, especialmente, 1-3.

Sin embargo, se pueden usar otras fuentes de formaldehído, incluido trioxano.

Por lo tanto, una fuente adecuada de formaldehído incluye cualquier composición de equilibrio que pueda proporcionar una fuente de formaldehído. Los ejemplos de tales incluyen, pero no se limitan a, metilal (1,1-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, $i=1$ a 100, paraformaldehído, formalina (formaldehído, metanol, agua) y otras composiciones de equilibrio, tales como una mezcla de formaldehído, metanol y propionato de metilo.

Típicamente, los polioximetilenos son formales superiores o hemiformales 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 las que $i=1$ a 100, preferiblemente, 1-5, especialmente 1-3, u otros polioximetilenos con al menos un grupo terminal no metilo. Por lo tanto, la fuente de formaldehído 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_2-C_{10} , por ejemplo $R^{31}=$ isobutilo y $R^{32}=$ metilo.

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

Preferiblemente, por el término formalina se entiende una mezcla de formaldehído:metanol:agua en relación de 25 a 65 %: 0,01 a 25 %: 25 a 70 % en peso. Más preferiblemente, por el término formalina se entiende una mezcla de formaldehído:metanol:agua en relación 30 a 60 %: 0,03 a 20 %: 35 a 60 % en peso. Más preferiblemente, por el término formalina se entiende una mezcla de formaldehído:metanol:agua en relación 35 a 55 %: 0,05 a 18 %: 42 a 53 % en peso.

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

Preferiblemente, el ácido o éster etilénicamente insaturado producido por el proceso 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.

El proceso de la invención es particularmente adecuado para la producción de ácidos acrílico, alcacrílico, 2-butenóico, ciclohexenóico, maleico, itacónico y fumárico y sus ésteres alquílicos. Son ácidos alcacrílicos y sus ésteres adecuados ácido (alc C_{0-8})acrílico o acrilatos de (alc C_{0-8})alquilo, típicamente 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 propenóico o propionato de metilo, respectivamente.

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

El término "alquilo" cuando se usa en la presente memoria, significa, a menos que se especifique lo contrario, alquilo C₁ a C₁₂ e incluye grupos metilo, etilo, etenilo, propilo, propenilo, butenilo, pentilo, pentenilo, hexilo, hexenilo y heptilo, preferiblemente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo pueden ser, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, lineales o ramificados, cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos, no sustituidos, sustituidos o terminados por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, ciano, nitro, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², -NR²³R²⁴, -C(O)NR²⁵R²⁶, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰, -C(S)NR²⁷R²⁸, arilo no sustituido o sustituido, o Het no sustituido o sustituido, en los que R¹⁹ a R³⁰ aquí y en general en la presente memoria representan cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, arilo no sustituido o sustituido o alquilo sustituido, o, en el caso de R²¹, halógeno, nitro, ciano y amino y/o están interrumpidos por uno o 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 son no sustituidos, preferiblemente lineales y preferiblemente saturados.

El término "alquenilo" se debería entender como el "alquilo" anterior, excepto porque al menos un enlace carbono en el mismo es insaturado y por consiguiente el término se refiere a grupos alquenilo C₂ a C₁₂.

El término "alc" o similar, en ausencia de información en contrario, debería tomarse de acuerdo con la definición anterior de "alquilo", excepto porque "alc C₀" significa no sustituido con un alquilo.

El término "arilo", cuando se usa en la presente memoria, incluye grupos aromáticos o pseudoaromáticos 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 no sustituido o sustituido, alquilo (cuyo grupo mismo puede estar no sustituido o sustituido o terminado como se define en la presente memoria), Het (cuyo grupo mismo puede estar no sustituido o sustituido o terminado como se define en la presente memoria), halógeno, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰ o C(S)NR²⁷R²⁸ en las que R¹⁹ a R³⁰ representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo no sustituido o sustituido (cuyo grupo alquilo mismo puede estar no sustituido o sustituido como se define en la presente memoria) o, en el caso de R²¹, halógeno, nitro, ciano o amino.

El término "halógeno" cuando se usa en la presente memoria significa un grupo cloro, bromo, yodo o fluro, preferiblemente cloro o fluro.

Sin prejuzgar el alcance de la protección y sin estar sujetos a ninguna teoría, al hacer este sorprendente descubrimiento, los inventores probaron si podía ser una impureza de dieno la que estuviera causando la coloración. Sin embargo, la reacción con el dienófilo no parece afectar las impurezas diénicas identificadas, lo que indica que la impureza no puede ser un dieno.

El término "Het", cuando se usa en la presente memoria, incluye sistemas de anillo de cuatro a doce miembros, preferiblemente de cuatro a diez miembros, cuyos anillos contienen uno o más heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre y mezclas de los mismos, y cuyos anillos contienen cero, uno o más dobles enlaces o pueden ser de carácter no aromático, parcialmente aromático o totalmente aromático. Los sistemas de anillo pueden ser monocíclicos, bicíclicos o fusionados. Cada grupo "Het" identificado en la presente memoria puede ser no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, ciano, nitro, oxo, alquilo (cuyo grupo alquilo mismo puede ser no sustituido o sustituido o terminado como se define en la presente memoria), -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²¹)R²¹, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰ o -C(S)N(R²⁷)R²⁸ en las que R¹⁹ a R³⁰ representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo no sustituido o sustituido (cuyo grupo alquilo mismo puede estar no sustituido o sustituido o terminado como se define en la presente memoria) o, en el caso de R²¹, halógeno, nitro, amino o ciano. El término "Het" incluye por tanto grupos tales como azetidino, pirrolidino, imidazolido, indolilo, furanilo, oxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, tiadiazolilo, triazolilo, oxatriazolilo, tiatriazolilo, piridazinilo, morfolinilo, pirimidinilo, pirazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, piperidinilo, pirazolilo y piperazinilo opcionalmente sustituidos. La sustitución en Het puede ser en un átomo de carbono del anillo Het o, cuando sea apropiado, en uno o más de los heteroátomos.

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

Los alcoholes opcionales adecuados para uso en la reacción catalizada de la presente invención pueden seleccionarse de un alcohol C₁-C₃₀, incluyendo alcoholes arílicos, que pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo, arilo, Het, halógeno, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, C(S)NR²⁷R²⁸, SR²⁹ o C(O)SR³⁰ como se define en la presente memoria. Los alcoholes altamente preferidos son alcoholes C₁-C₈ tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, isobutanol, alcohol terc-butílico, fenol, n-butanol y alcohol clorocaprílico. Aunque los monoalcoholes son los más preferidos, también pueden utilizarse polialcoholes, preferiblemente, seleccionados de dioctoles tales como dioles, trioles, tetraoles y azúcares. Típicamente, 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, pentaeritritol, 1,1,1-tri(hidroximetil)etano, nanosa, sorbasa, galactosa y otros azúcares. Los azúcares preferidos incluyen sacarosa, fructosa y glucosa. Son alcoholes

especialmente preferidos metanol y etanol. El alcohol más preferido es el metanol. La cantidad de alcohol no es crítica. Generalmente, las cantidades se usan en exceso de la cantidad de sustrato para esterificar. Por tanto, el alcohol puede servir también como disolvente de reacción, aunque, si se desea, también se pueden usar disolventes separados o adicionales.

Se apreciará que el producto final de la reacción se determina al menos en parte por la fuente de alcohol usada. Por ejemplo, el uso de metanol produce el éster metílico correspondiente.

Las condiciones típicas de temperatura y presión en el proceso de la invención están entre 100 °C y 400 °C, más preferiblemente 200 °C y 375 °C, lo más preferiblemente 300 °C y 360 °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 contacto para los reactantes en presencia del catalizador dependen de la temperatura, la presión, la naturaleza de cualquier soporte y la concentración del catalizador con respecto a cualquier soporte, pero típicamente están entre 0,05 y 300 segundos, más preferiblemente 0,1 y 240 segundos, lo más preferiblemente 0,5 y 120 segundos, especialmente 1 y 40 segundos.

La cantidad de catalizador usado en el proceso de la presente invención no es necesariamente crítica y se determinará por los aspectos prácticos del proceso en el que se emplea. Sin embargo, la cantidad de catalizador generalmente se elegirá para lograr la selectividad y el rendimiento óptimos. No obstante, el experto en la materia apreciará que una cantidad mínima de catalizador debería ser suficiente para provocar un contacto efectivo con la superficie del catalizador de los reactantes durante el tiempo de contacto. Además, la persona experta apreciaría que realmente no habría un límite superior a la cantidad de catalizador en relación con los reactantes, pero que en la práctica esto puede regirse nuevamente por el tiempo de contacto requerido.

La cantidad relativa de reactivos en el proceso de la invención puede variar dentro de amplios límites, pero generalmente la relación molar de formaldehído o fuente adecuada del mismo al ácido o éster carboxílico está dentro del intervalo de 20:1 a 1:20, más preferiblemente, 5:1 a 1:15 la relación más preferida dependerá de la forma del formaldehído y de la capacidad del catalizador de liberar el formaldehído de la especie formaldehídica. Por tanto, las sustancias formaldehídicas altamente 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 relaciones relativamente bajas, típicamente, en este caso, la relación molar de formaldehído o fuente adecuada del mismo a ácido o éster carboxílico está dentro del intervalo de 1:1 a 1:9. Cuando ninguno de R^{31} y R^{32} es H, como por ejemplo en $CH_3O-CH_2-OCH_3$, o en trioxano, las relaciones más altas son las más preferidas, típicamente, de 3:1 a 1:3.

Como se mencionó anteriormente, debido a la fuente de formaldehído, el agua también puede estar presente en la mezcla de reacción. Dependiendo de la fuente de formaldehído, puede ser necesario retirar parte o toda el agua del mismo antes de la catálisis. Mantener niveles de agua más bajos que los de la fuente de formaldehído puede ser ventajoso para la eficiencia catalítica y/o la 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.

La relación molar de alcohol a ácido o éster está típicamente dentro del intervalo de 20:1 a 1:20, preferiblemente 10:1 a 1:10, lo más preferiblemente 5:1 a 1:5, por ejemplo 1:1. Sin embargo, la relación 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 relación molar preferida de alcohol a agua total en la reacción será de al menos 1:1 y más preferiblemente de al menos 3:1.

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

Típicamente, la reacción tiene lugar en la fase gaseosa. Por consiguiente, generalmente se requiere un equipo de condensación adecuado para condensar la corriente de producto después de que haya tenido lugar la reacción. De manera similar, se puede usar un vaporizador para llevar los reactantes a la temperatura antes del lecho de catalizador.

Las realizaciones de la invención se describirán ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y solo a modo de ilustración.

Parte experimental

Tabla 1

	Catalizador	Tiempo de contacto [s]	Rendimiento de MMA + MAA [%]	Selectividad de MAA [%]	Selectividad de MMA + MAA [%]	Rendimiento de MMA + MAA/s
Ej. comp. 1	AIPO	5,20	4,9	10,4	59,3	0,9
Ej. comp. 1	AIPO	1,47	4,8	12,9	78,0	3,3
Ej. 1	AIPON 03750	1,47	3,1	13,4	95,2	2,1
Ej. 1	AIPON 03750	5,20				
Ej. 2	AIPON 06750	5,20	7,6	16,5	92,4	1,5
Ej. 3	AIPON 15750	5,20	8,1	17,3	93,5	1,6

Ejemplo comparativo 1 AIPO

5 El catalizador ácido que proporcionó el sustrato base para la modificación fue un fosfato de aluminio amorfo (AIPO) preparado por un procedimiento sol-gel que implica la cogelificación de una solución que contiene las sales componentes.

10 Procedimiento de cogelificación

Se preparó un fosfato de aluminio amorfo de alta área superficial mediante cogelificación de una solución de sales que contiene los elementos aluminio y fósforo. Se disolvieron 37,5 g de nitrato de aluminio nonahidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 13,2 g de hidrogenofosfato de diamonio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en 160 ml de agua desmineralizada acidificada con ácido nítrico HNO_3 . Se añadió una solución de hidróxido de amonio hasta alcanzar un pH 7. El hidrogel formado se mezcló durante 1 hora más, después de lo cual 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 producto calcinado se tamizó para retener los gránulos (0,5-1,4 mm de diámetro) para una prueba de catalizador.

20 Prueba de catalizador: Se colocaron 3 g de un catalizador en un reactor tubular de acero inoxidable conectado a un vaporizador. El reactor se calentó a 350 °C y el vaporizador a 300 °C. Se pasó a través la mezcla de 56,2 % en moles de propionato de metilo, 33,7 % en moles de metanol, 9,6 % en moles de formaldehído y 0,5 % en moles de agua. La mezcla de reacción condensada se analizó mediante cromatografía de gases equipada con columna CP-Sil 1701.

25 Ejemplo 1 AIPON 03750

Se colocaron aproximadamente 7 g de producto granulado del ejemplo comparativo 1 en un bote de alúmina en el centro de un horno de tubo y se calentaron a una pendiente de 5 °C/min en un flujo de nitrógeno seco a una tasa de 150 ml/min. A 600 °C, se cambió la alimentación gaseosa a amoniaco seco a una tasa de 150 ml/min mientras se continuaba calentando a 750 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas antes de que el gas de alimentación se volviera a cambiar a nitrógeno seco (150 ml/min). El horno se dejó enfriar a menos de 100 °C antes de la recuperación de la muestra de la atmósfera seca.

35 El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 2 AIPON 06750

El catalizador se preparó como en el ejemplo 1, excepto que en lugar de 3 horas de tratamiento con amoniaco se aplicaron 6 horas. El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

40 Ejemplo 3 ALPON15750

El catalizador se preparó como en el ejemplo 1, excepto que en lugar de 3 horas de tratamiento con amoniaco se aplicaron 15 horas.

45

El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

Tabla 2

	Catalizador	Tiempo de contacto [s]	Rendimiento de MMA + MAA [%]	Selectividad de MAA [%]	Selectividad de MMA + MAA [%]	Rendimiento de MMA + MAA/s
Ej. comp. 2	ZrPO	0,41	4,04	7,5	64,6	9,8
Ej. 4	ZrPON 03750	0,41	4,55	7,4	71,6	11,1
Ej. comp. 3	SnPO	2,00	2,1	11,0	64,3	1,0
Ej. 5	SnPON 06400	3,05	2,1	0,3	86,4	0,7

5

Ejemplo comparativo 2 ZrPO

Se añadieron gota a gota 7,9 g de hidrogenofosfato de diamonio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ disuelto en 50 ml de agua desmineralizada a 19,3 g de oxocloruro de zirconio $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ disuelto en 200 ml de agua desmineralizada acidificada con ácido nítrico HNO_3 y se agitó durante 2 h. Se filtró y se lavó con agua, luego se secó a 110 °C durante la noche y se calcinó en aire a 550 °C durante 1 h.

10

El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

15 Ejemplo 4 ZrPON 03750

Se colocaron aproximadamente 7 g de producto granular del ejemplo comparativo 2 en un bote de alúmina en el centro de un horno de tubo y se calentaron a una pendiente de 5 °C/min en un flujo de nitrógeno seco a una tasa de 150 ml/min. A 600 °C, se cambió la alimentación gaseosa a amoniaco seco a una tasa de 150 ml/min mientras se continuaba calentando a 750 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas antes de que el gas de alimentación se volviera a cambiar a nitrógeno seco (150 ml/min). El horno se dejó enfriar a menos de 100 °C antes de la recuperación de la muestra de la atmósfera seca.

20

El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

25

Ejemplo comparativo 3 SnPO

Se calentaron 13,0 g de cloruro de estaño SnCl_4 en 200 ml de agua desmineralizada a 50 °C y se agitaron con una barra magnética mientras se añadían gota a gota 7,1 g de hidrogenofosfato de diamonio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ disuelto en 300 ml de agua desmineralizada. El mezclado se continuó durante 2 h. Después de eso, el producto se filtró y se lavó con agua. Se secó a 110 °C durante la noche y luego se calcinó en aire a 400 °C durante 1 hora.

30

El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

35 Ejemplo 5 SnPON 06400

Se colocaron aproximadamente 7 g de producto granulado del ejemplo comparativo 3 en un bote de alúmina en el centro de un horno de tubo y se calentaron a una pendiente de 5 °C/min en un flujo de nitrógeno seco a una tasa de 150 ml/min. A 250 °C, se cambió la alimentación gaseosa a amoniaco seco a una tasa de 150 ml/min mientras se continuaba calentando a 400 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas antes de que el gas de alimentación se volviera a cambiar a nitrógeno seco (150 ml/min). El horno se dejó enfriar a menos de 100 °C antes de la recuperación de la muestra de la atmósfera seca.

40

El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

45

Tabla 3

	Catalizador	Tiempo de contacto [s]	Rendimiento de MMA + MAA [%]	Selectividad de MAA [%]	Selectividad de MMA + MAA [%]	Rendimiento de MMA + MAA/s
Ej. comp. 4	ZrNbO	0,6	5,5	3,8	80,6	9,2
Ej. comp. 5	GaSbO	1,12	6,5	1,9	77,8	5,8

Ejemplo comparativo 4 ZrNbO

Se añadieron 10,1 g de cloruro de niobio NbCl_5 en 25 ml de agua desmineralizada acidificada con ácido nítrico HNO_3 a 12,1 g de oxicluro de zirconio $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en 25 ml de agua desmineralizada acidificada con ácido nítrico HNO_3 mientras se agitaba. Después de eso, se añadió una solución de hidróxido de amonio hasta alcanzar un pH 7. Esto se envejeció durante 1 hora, y luego se filtró y se lavó con una cantidad abundante de agua. Se secó a 80 °C durante la noche y luego se calcinó en aire a 600 °C durante 1 h.

El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 6 ZrNbON 06400

Se colocaron aproximadamente 7 g de producto granulado del ejemplo comparativo 4 en un bote de alúmina en el centro de un horno de tubo y se calentaron a una pendiente de 5 °C/min en un flujo de nitrógeno seco a una tasa de 150 ml/min. A 250 °C, se cambió la alimentación gaseosa a amoníaco seco a una tasa de 150 ml/min mientras se continuaba calentando a 400 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas antes de que el gas de alimentación se volviera a cambiar a nitrógeno seco (150 ml/min). El horno se dejó enfriar a menos de 100 °C antes de la recuperación de la muestra de la atmósfera seca.

El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1 y se encontró que tenía una selectividad mejorada.

Ejemplo comparativo 5 GaSbO

Se añadieron gota a gota 5 g de cloruro de galio GaCl_3 en 25 ml de agua desmineralizada acidificada con ácido nítrico HNO_3 a 8,6 g de cloruro de antimonio SbCl_5 en 5 ml de agua desmineralizada mientras se agitaba. Posteriormente, se añadió una solución de hidróxido de amonio hasta alcanzar el pH 7. La mezcla de reacción se envejeció durante 1 h, después de eso se filtró y se lavó con una cantidad abundante de agua. Se secó a 80 °C durante la noche y luego se calcinó en aire a 600 °C durante 1 h.

El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 7 GaSbON 06400

Se colocaron aproximadamente 7 g de producto granulado del ejemplo comparativo 5 en un bote de alúmina en el centro de un horno de tubo y se calentaron a una pendiente de 5 °C/min en un flujo de nitrógeno seco a una tasa de 150 ml/min. A 250 °C, se cambió la alimentación gaseosa a amoníaco seco a una tasa de 150 ml/min mientras se continuaba calentando a 400 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas antes de que el gas de alimentación se volviera a cambiar a nitrógeno seco (150 ml/min). El horno se dejó enfriar a menos de 100 °C antes de la recuperación de la muestra de la atmósfera seca.

El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1 y se encontró que tenía una selectividad mejorada.

Tabla 4

	Catalizador	Tiempo de contacto [s]	Rendimiento de MMA + MAA [%]	Selectividad de MAA [%]	Selectividad de MMA + MAA [%]	Rendimiento de MMA + MAA/s
Ej. comp. 6	Ga _{0,1} Al _{0,9} PO	2,40	4,3	10,4	64,1	1,8
Ej. 8	Ga _{0,1} Al _{0,9} PON 03750	2,36	6,4	11,7	75,2	2,7
Ej. 9	Ga _{0,1} Al _{0,9} PON 15750	2,32	5,5	4,9	80,9	2,4

Ejemplo comparativo 6 Ga_{0,1}Al_{0,9}PO

5 Se mezclaron 5 g de cloruro de galio y 34 g de cloruro de aluminio AlCl₃ con 19,4 g de ácido fosfórico H₃PO₄ en 122 ml de agua desmineralizada. Esto se enfrió a 0 °C en un baño de alcohol de hielo seco. Posteriormente, se añadió lentamente un gran exceso de óxido de propileno con agitación vigorosa. La solución se convirtió en un gel translúcido después de unas pocas horas. El producto se lavó con isopropanol. Se secó a 110 °C durante la noche y luego se calcinó en aire a 650 °C durante 1 h.

10 El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 8 Ga_{0,1}Al_{0,9}PON 03750

15 Se colocaron aproximadamente 7 g de producto granulado del ejemplo comparativo 6 en un bote de alúmina en el centro de un horno de tubo y se calentaron a una pendiente de 5 °C/min en un flujo de nitrógeno seco a una tasa de 150 ml/min. A 600 °C, se cambió la alimentación gaseosa a amoníaco seco a una tasa de 150 ml/min mientras se continuaba calentando a 750 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas antes de que el gas de alimentación se volviera a cambiar a nitrógeno seco (150 ml/min). El horno se dejó enfriar a menos de 100 °C antes de la recuperación de la muestra de la atmósfera seca.

20 El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 9 Ga_{0,1}Al_{0,9}PON 15750

25 El catalizador se preparó como en el ejemplo 8, excepto que en lugar de 3 horas de tratamiento con amoníaco se aplicaron 15 horas.

30 El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

Tabla 5

	Catalizador	Tiempo de contacto [s]	Rendimiento de MMA + MAA [%]	Selectividad de MAA [%]	Selectividad de MMA + MAA [%]	Rendimiento de MMA + MAA/s
Ej. comp. 7	ZrO ₂	0,89	5,8	1,5	50,9	6,5
Ej. comp. 8	ZrON 15500	4,58	5,7	0,5	50,0	1,2
Ej. comp. 9	SiO ₂	10,03	0,15	-	-	0,015
Ej. comp. 10	SiON (Grace) 15400	14,57	0,6	-	-	0,04

	Catalizador	Tiempo de contacto [s]	Rendimiento de MMA + MAA [%]	Selectividad de MAA [%]	Selectividad de MMA + MAA [%]	Rendimiento de MMA + MAA/s
Ej. comp. 11	SiON (Grace) 15750	8,53	0,6	-	-	0,07
Ej. comp. 12	Al ₂ O ₃	4,0	5,6	6,3	64,0	10,2
Ej. comp. 13	AlON 03750	5,6	5,6	7,6	60,0	10,4

Ejemplo comparativo 7 ZrO₂

Se disolvieron 14,5 g de oxocloruro de zirconio octahidrato ZrOCl₂·8H₂O en 300 ml de agua desmineralizada y se agitaron continuamente mientras se añadían 10 ml de amoníaco al 30 % en 110 ml de agua. La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas, luego se filtró y se lavó con agua para retirar cualquier residuo de cloruro. El producto se secó a 80 °C durante la noche y se calcinó a 500 °C durante 1 h.

El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo comparativo 8 ZrON 15500

Se colocaron aproximadamente 7 g de producto granulado del ejemplo comparativo 7 en un bote de alúmina en el centro de un horno de tubo y se calentaron a una pendiente de 5 °C/min en un flujo de nitrógeno seco a una tasa de 150 ml/min. A 350 °C, se cambió la alimentación gaseosa a amoníaco seco a una tasa de 150 ml/min mientras se continuaba calentando a 500 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 horas antes de que el gas de alimentación se volviera a cambiar a nitrógeno seco (150 ml/min). El horno se dejó enfriar a menos de 100 °C antes de la recuperación de la muestra de la atmósfera seca.

El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo comparativo 9 SiO₂

Se adquirieron perlas de SiO₂ puro en Grace.

El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo comparativo 10 SiON (Grace) 15400

Se colocaron aproximadamente 7 g de producto granulado del ejemplo comparativo 9 en un bote de alúmina en el centro de un horno de tubo y se calentaron a una pendiente de 5 °C/min en un flujo de nitrógeno seco a una tasa de 150 ml/min. A 250 °C, se cambió la alimentación gaseosa a amoníaco seco a una tasa de 150 ml/min mientras se continuaba calentando a 400 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 horas antes de que el gas de alimentación se volviera a cambiar a nitrógeno seco (150 ml/min). El horno se dejó enfriar a menos de 100 °C antes de la recuperación de la muestra de la atmósfera seca.

El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo comparativo 11 SiON (Grace) 15750

Se colocaron aproximadamente 7 g de producto granulado del ejemplo comparativo 9 en un bote de alúmina en el centro de un horno de tubo y se calentaron a una pendiente de 5 °C/min en un flujo de nitrógeno seco a una tasa de 150 ml/min. A 600 °C, se cambió la alimentación gaseosa a amoníaco seco a una tasa de 150 ml/min mientras se continuaba calentando a 750 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 horas antes de que el gas de alimentación se volviera a cambiar a nitrógeno seco (150 ml/min). El horno se dejó enfriar a menos de 100 °C antes de la recuperación de la muestra de la atmósfera seca.

El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo comparativo 12 Al₂O₃

Se disolvieron 75,0 g de nitrato de aluminio en agua desmineralizada, que se acidificó con gotas de ácido nítrico para ayudar a la disolución. El gel se precipitó mediante la adición de amoníaco acuoso. El gel se filtró y se lavó con agua. Después de secar durante la noche a 110 °C, se calcinó a 500 °C en un flujo de aire durante 1 h.

5 El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo comparativo 13 AION 03750

10 Se colocaron aproximadamente 7 g de producto granulado del ejemplo comparativo 12 en un bote de alúmina en el centro de un horno de tubo y se calentaron a una pendiente de 5 °C/min en un flujo de nitrógeno seco a una tasa de 150 ml/min. A 600 °C, se cambió la alimentación gaseosa a amoníaco seco a una tasa de 150 ml/min mientras se continuaba calentando a 750 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas antes de que el gas de alimentación se volviera a cambiar a nitrógeno seco (150 ml/min). El horno se dejó enfriar a menos de 100 °C antes de la recuperación de la muestra de la atmósfera seca.

15 El catalizador se probó como se describe en el ejemplo comparativo 1.

20 Se probó en varios ejemplos la generación de productos secundarios en la mezcla de reacción condensada. Se probaron tres productos secundarios que pueden resultar problemáticos durante la separación en un proceso industrial debido a que están cerca del punto de ebullición de uno de los productos finales deseados, el metacrilato de metilo. Estos son tolueno, dietilcetona e isobutirato de metilo. Los resultados se muestran en la tabla 6 y muestran una reducción marcada de tales impurezas para los óxidos mixtos nitrurados en comparación tanto con los óxidos mixtos no nitrurados como los óxidos metálicos simples nitrurados.

25 Tabla 6

	Catalizador	Tiempo de contacto [s]	MIB [% en moles]	DEK [% en moles]	tolueno [% en moles]
Ej. comp. 1	AIPO	1,83	0,0240	0,0547	0,0054
Ej. 1	AIPON 03750	1,47	0,0013	0,0031	0,0003
Ej. 2	AIPON 06750	5,20	0,0126	0,0038	0,0008
Ej. comp. 2	ZrPO	0,42	0,0228	0,0569	0,0042
Ej. 4	ZrPON 03750	0,41	0,0150	0,0370	0,0028
Ej. comp. 7	ZrO ₂	1,01	0,1819	0,7004	0,0001
Ej. comp. 8	ZrON 15500	4,70	0,2591	0,8241	0,0001

30 Todas las características divulgadas en esta memoria descriptiva y/o todas las etapas de cualquier procedimiento o proceso así divulgadas, pueden combinarse en cualquier combinación, excepto combinaciones donde al menos algunas de dichas características y/o etapas se excluyan mutuamente.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un ácido o éster carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, que comprende las etapas de poner en contacto formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un ácido o éster carboxílico de fórmula $R^3\text{-CH}_2\text{-COOR}^4$ en la que R^4 es hidrógeno o un grupo alquilo y R^3 es hidrógeno, un grupo alquilo o arilo, en presencia de un catalizador y, opcionalmente, en presencia de un alcohol, en el que el catalizador comprende un óxido metálico nitrurado que tiene al menos dos tipos de cationes metálicos, M^1 y M^2 , en lo que M^1 se selecciona de los metales del grupo 3, 4, 13 (también llamado IIIA) o 14 (también llamado IVA) de la tabla periódica y M^2 se selecciona de fósforo o los metales de los grupos 5 o 15 (también llamado VA) de la tabla periódica.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el óxido metálico nitrurado consiste en dos a cuatro cationes metálicos y aniones de oxígeno y nitrógeno.
3. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el tipo M^1 de metal se selecciona de uno o más metales en la lista que consiste en: -B, Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Ac, Si, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf y Rf.
4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el tipo de metal M^2 se selecciona de uno o más metales en la lista que consiste en: -P(5+), Nb(5+), As(5+) Sb(5+) y Ta(5+).
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1- 4, en el que el óxido metálico nitrurado se selecciona de la lista que consiste en: -AlPON; ZrPON; SnPON; ZrNbON; GaSbON; y GaAlPON, ya sea sin soporte o soportado en un soporte adecuado, por ejemplo, alúmina, sílice, nitruro de silicio, sílice coloidal, titanía o fosfato de aluminio.
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que también está presente otro metal o catión metálico del tipo M^3 en el óxido metálico mixto nitrurado, en el que los metales M^3 incluyen metales del grupo I de la tabla periódica.
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la fórmula de óxido de metal nitrurado es: $M^1_n M^2_m M^3_q O_p N_s$ en la que M^1 es un catión, preferiblemente, un catión 3+ y M^2 es un catión, preferiblemente, un catión 5+, n, m, p y s pueden ser un número entero o decimal positivo y q puede ser un número entero o decimal positivo o cero.
8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el ácido o éster etilénicamente insaturado producido por el proceso de la invención se selecciona de ácido metacrílico, ácido acrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo.