

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 799 151**

51 Int. Cl.:

**B01J 38/48** (2006.01)

**B01J 23/04** (2006.01)

**C07C 51/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2013 PCT/GB2013/052549**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14053818**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2013 E 13774227 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 2903736**

54 Título: **Un proceso para la producción de un catalizador de metal alcalino soportado en sílice**

30 Prioridad:

**01.10.2012 GB 201217541**

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

**15.12.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YORK, IAN ANDREW y  
MORRIS, TREVOR HUW**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 799 151 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

Un proceso para la producción de un catalizador de metal alcalino soportado en sílice

La presente invención se refiere a la producción de catalizadores de metal alcalino sobre soportes de sílice, particularmente la regeneración de catalizadores empobrecidos en metal alcalino.

5 Se conocen los catalizadores de metal alcalino sobre soportes de sílice por ser útiles en la catálisis de diversos procesos químicos. Por ejemplo, el metal alcalino cesio cataliza la condensación aldólica de formaldehído con ésteres o ácidos alquílicos para producir ésteres o ácidos etilénicamente insaturados, en particular con propionato de metilo para formar metacrilato de metilo (MMA) y ácido metacrílico (MA). Sin embargo, en aplicaciones industriales continuas, el componente metálico catalítico y el área superficial catalítica se empobrecen lentamente con el tiempo, causando  
10 una pérdida significativa de la actividad del catalizador. Sería ventajoso, por tanto, ser capaces de regenerar el catalizador.

El documento de patente WO99/52628 desvela catalizadores soportados en sílice dopados con cesio. El documento de patente WO99/52628 enseña que para que el catalizador sea más eficaz, se debe mantener el área superficial. El documento continúa enseñando el proceso general de impregnación mencionando diversas sales. No se proporciona  
15 disolvente específico para el cesio, excepto agua.

En el documento de patente US4942258 se desvela un proceso para la regeneración de un catalizador sólido de ácido metacrílico. Los catalizadores se descoquizan en presencia de gas que contiene oxígeno a una temperatura inicial no superior a 650 °F (343,3 °C). El artículo titulado "Formation of methyl methacrylate by condensation of methyl  
20 propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts"; Ai et al; Applied Catalysts vol. 288, no.1-2, 15 de julio de 2015, páginas 211-215. El catalizador desactivado se regeneró completamente por calcinaciones en aire a 400 °C.

El documento de patente US4990662 desvela el uso de sales metálicas durante el proceso de impregnación. Se describe la impregnación de un soporte con fosfatos de Rb, Cs, K y Na en disolución acuosa por "humedad incipiente" o la "técnica de llenado de poros". También se usa carbonato de cesio y se añadió durante la preparación de  
25 catalizadores por un método no específico. Esta patente también describe un método de adición de cesio al catalizador como parte de la alimentación vaporizada para evitar el agotamiento del catalizador. Esta técnica tiene la desventaja de mala distribución del cesio sobre el catalizador y la excesiva formación de coque en la cara delantera del lecho de catalizador.

El documento de patente US6887822 (PQ Corporation) describe la producción de un catalizador de metal alcalino o alcalinotérreo soportado en hidrogel de sílice por impregnación del hidrogel con una disolución alcalina acuosa de la sal de metal alcalino o alcalinotérreo. Sin embargo, el documento también enseña que el área superficial de gel de sílice se reduce a pH alcalino y temperaturas elevadas.  
30

El documento de patente WO2009/003722 enseña la impregnación del metal catalítico sobre soportes de óxido inorgánico tales como sílice usando un baño acuoso de ácido.

35 Sorprendentemente, se ha encontrado que un proceso restaura la actividad del catalizador a los niveles originales sin tratamiento del área superficial o daño al soporte de catalizador.

Según la presente invención, se proporciona un proceso de regeneración de un catalizador de metal alcalino empobrecido soportado en sílice en donde el nivel de metal alcalino sobre el catalizador empobrecido es al menos 0,5 % en moles, y en donde el soporte de sílice es un xerogel que comprende la etapa de: - poner en contacto dicho catalizador de metal alcalino empobrecido soportado en sílice con una disolución de una sal del metal alcalino en un sistema de disolventes que tiene un disolvente orgánico polar como componente principal.  
40

El proceso de la invención es particularmente adecuado para la regeneración de un catalizador soportado en sílice usado. Dichos catalizadores normalmente tendrán un área superficial reducida. Por ejemplo, el catalizador empobrecido y posteriormente regenerado puede tener un área superficial de  $<180 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ , más normalmente  $<150 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ . El área superficial se puede medir por métodos bien conocidos, siendo un método preferido un método de absorción de nitrógeno BET estándar como se conoce bien en la técnica. Preferentemente, la mayoría del área superficial de la sílice está presente en poros de diámetro en el intervalo 5-150 nm. Preferentemente, la mayoría del volumen de poros de la sílice se proporciona por poros de diámetro en el intervalo 5-150 nm. Por la "mayoría" de su volumen de poros o área superficial se proporciona por poros de diámetro en el intervalo 5-150 nm los presentes inventores entienden que al menos 50 % del volumen de poros o área superficial se proporciona por poros de este diámetro y más preferentemente al menos 70 %.  
50

Además, el catalizador de metal alcalino empobrecido puede incluir adicionalmente un segundo metal o metal adicional seleccionado del grupo que consiste en circonio, titanio, hafnio, aluminio, boro y magnesio, o mezclas de los mismos, preferentemente, circonio, titanio, hafnio y aluminio o mezclas de los mismos, lo más preferentemente, hafnio y circonio o mezclas de los mismos.  
55

Los metales alcalinos adecuados se pueden seleccionar de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferentemente, potasio, rubidio y cesio. Se prefiere cesio. La sal del metal alcalino se puede seleccionar del grupo que consiste en acetato, propionato, carbonato, hidrogenocarbonato, nitrato e hidróxido.

5 Sorprendentemente, se ha encontrado que se pueden usar sales fuertemente alcalinas, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de cesio para volver a impregnar el catalizador. Esto es sorprendente, debido a que se entendió del documento de patente US6887822 que la exposición del soporte de catalizador a sales fuertemente alcalinas conduciría a un envejecimiento hidrotérmico del soporte con un daño significativo al catalizador y pérdida de área superficial. Además, la exposición del catalizador a sales alcalinas conduciría a una disolución de la sílice.

10 Se ha encontrado que es ventajoso usar un sistema de disolventes de impregnación que tenga un disolvente orgánico polar como componente principal para actuar de soporte para la sal de metal alcalino en la impregnación. Este sistema de disolventes reduce ventajosamente la generación de calor, que puede provocar la fisuración de las perlas de catalizador, y también reducir el riesgo de disolución de la sílice a alto pH. Sorprendentemente, esto también es contrario a la enseñanza del estado de la técnica. El documento de patente US6887822 enseña que el uso de una disolución alcohólica de cesio para la reimpregnación sobre un xerogel provoca una alta cantidad (76 %) de fisuración de perlas. En la presente invención, se encuentra que hacer lo mismo en un catalizador empobrecido no provoca dichos problemas.

Un disolvente orgánico polar preferido es un alcohol, tal como un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, especialmente, metanol. Este disolvente orgánico polar se puede usar solo como el sistema de disolventes o mezclado con un éster alifático, y/o con agua. El éster alifático puede ser un alcanato C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, más normalmente un alcanato C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, lo más normalmente, propionato de metilo. Se proporcionan sistemas particularmente adecuados en donde el disolvente orgánico polar es metanol y el éster alifático es propionato de metilo, tal como la mezcla azeotrópica de los mismos, o en donde el disolvente orgánico polar es metanol. En cualquier caso, el sistema de disolventes puede absorber progresivamente más agua a medida que progresa la impregnación, debido principalmente al agua que ya está presente sobre el catalizador que se va a tratar, pero también debido a la introducción de agua en una disolución de fuente acuosa de la sal de metal alcalino antes de su adición al disolvente orgánico polar y también debido a una pequeña cantidad que es liberada de la reacción con el soporte. En una serie de reacciones discontinuas, se apreciará que el sistema de disolventes se enriquecerá gradualmente en agua a medida que se impregnan nuevos lotes de catalizador y a medida que se añade sal de metal alcalino para reponer el sistema de disolventes. El sistema de disolventes preferido comienza con metanol sin el uso de niveles significativos de éster alifático. Normalmente, se usa metanol junto con una sal de cesio, más normalmente hidróxido de cesio. El uso de dicha combinación provoca que se añada progresivamente agua y sea absorbida en el sistema de disolventes durante la impregnación como se ha explicado anteriormente.

Preferentemente, la disolución de la sal de metal alcalino en el sistema de disolventes tiene un pH inicial entre 8 y 13, más preferentemente, la disolución de la sal de metal alcalino en el sistema de disolventes tiene un pH inicial entre 12 y 13.

Como se ha mencionado anteriormente, una sal preferida es el hidróxido y el disolvente orgánico polar preferido es metanol.

Una concentración adecuada para el metal alcalino en el sistema de disolventes al comienzo de la impregnación es entre  $6 \times 10^{-3}$  y  $0,6 \text{ moles.dm}^{-3}$  de metal alcalino en la disolución, más normalmente, entre  $18 \times 10^{-3}$  y  $0,18 \text{ moles.dm}^{-3}$  de metal alcalino en la disolución, lo más normalmente,  $30 \times 10^{-3}$  y  $0,12 \text{ moles.dm}^{-3}$  de metal alcalino en la disolución.

Normalmente, la duración de la etapa de puesta en contacto es suficiente para equilibrar el soporte de catalizador con la disolución. La equilibración se puede determinar por cambio no significativo en los niveles de metal alcalino en la disolución resultante de contacto adicional con el soporte. Por cambio significativo se indican cambios en la concentración de -5 % o más, más normalmente, -1 % o más. Normalmente, la equilibración se puede realizar en algunas horas.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un catalizador reimpregnado preparado por el proceso del primer aspecto de la invención que incluye opcionalmente cualquiera de las características preferidas u opcionales del mismo, que comprende un soporte de xerogel de sílice y un metal catalítico seleccionado de un metal alcalino en el intervalo 0,5-5 % en moles sobre el catalizador, en donde el área superficial del soporte de sílice es  $<180 \text{ m}^2/\text{g}$ .

En una realización, el catalizador contiene entre 0,5 y 2,0 % en peso del segundo metal. Un segundo metal particularmente preferido es circonio. El segundo metal mejora la resistencia al aplastamiento del catalizador como se describe en el documento de patente US6887822.

55 En el caso en el que se desee impregnar un catalizador soportado en sílice con cesio usando metanol como disolvente, se puede usar cualquier sal de cesio soluble en metanol, tal como el carbonato, hidrogenocarbonato, acetato, nitrato o propionato. Se encuentra que la adsorción de cesio avanza lo más eficientemente a pH alto ~13 y se reduce con pH decreciente, necesitando el uso de una mayor concentración de sal de cesio en disolución. Por consiguiente, la



- Preferentemente, el ácido o éster etilénicamente insaturado se selecciona de ácido metacrílico, ácido acrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo, más preferentemente, es un éster etilénicamente insaturado, lo más preferentemente, metacrilato de metilo. Por consiguiente, el éster o ácido preferido de fórmula  $R^1-CH_2-COOR^3$  es propionato de metilo o ácido propiónico, respectivamente, y el alcohol preferido es, por tanto, metanol. Sin embargo, se apreciará que en la producción de otros ácidos o ésteres etilénicamente insaturados, los alcoholes o ácidos preferidos serán diferentes.
- Por consiguiente, un proceso particular para el que se ha encontrado que son particularmente ventajosos los catalizadores reimpregnados de la presente invención y/o a partir del cual se pueden obtener los catalizadores empobrecidos es la condensación de formaldehído con propionato de metilo en presencia de metanol para producir MMA.
- En el caso de producción de MMA, el catalizador reimpregnado se pone preferentemente en contacto con una mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo.
- Preferentemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo contiene menos de 5 % de agua en peso. Más preferentemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo contiene menos de 1 % de agua en peso. Lo más preferentemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo contiene 0,1 a 0,5 % de agua en peso.
- El término "alquilo", cuando se usa en el presente documento, significa, a menos que se indique lo contrario, alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , preferentemente,  $C_1$  a  $C_4$ , y alquilo incluye grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y heptilo y es lo más preferentemente metilo.
- En el tercer aspecto de la presente invención, se pueden alimentar el ácido alcanoico o éster del mismo y formaldehído, independientemente o después de la mezcla previa, al reactor que contiene el catalizador a relaciones molares entre ácido o éster y formaldehído de desde 20:1 hasta 1:20 y a una temperatura de 250-400 °C con un tiempo de residencia de 1-100 segundos y a una presión de 1-10 bara.
- En el primer aspecto de la presente invención, la reimpregnación se puede llevar a cabo en cualquier condición adecuada, por ejemplo, temperatura y presión ambiente. Las temperaturas adecuadas son 0-100 °C, más normalmente 5-60 °C, lo más normalmente, 10-50 °C. Las presiones adecuadas para la reacción son 1-10 bara.
- Normalmente, el catalizador está en forma de un lecho fijo durante el contacto con la disolución de metal alcalino que pasa así a través.
- Los caudales adecuados para la disolución de metal alcalino en contacto con el catalizador son 0,1 a 10 volúmenes de lecho/h, más normalmente 0,2 a 2 volúmenes de lecho/h, lo más normalmente 0,4 a 1 volúmenes de lecho/h.
- Por volumen de lecho se indica la cantidad equivalente a la mayoría del volumen en el lecho de catalizador que se va a tratar.
- Por componente principal de un sistema de disolventes se indica un componente que constituye al menos 50 % en volumen del sistema de disolventes, más adecuadamente, al menos, 60 %, lo más adecuadamente, 70 % o más. El componente principal puede constituir 95 % o más, por ejemplo, 99 % o más, o aproximadamente 100 % del sistema de disolventes en volumen. Si el componente principal no constituye el 100 % en volumen del sistema de disolventes, el resto del sistema de disolventes puede estar constituido de uno o más codisolventes.
- Por sistema de disolventes en el presente documento se indica un disolvente único o un disolvente junto con uno o más codisolventes. Por disolvente único se indica más de 98 % en volumen, más normalmente, más de 99 % en volumen del sistema de disolventes. Por consiguiente, por codisolvente se indica un disolvente que constituye al menos 1 % en volumen del sistema de disolventes, más normalmente, al menos 2 % en volumen.
- Por xerogel se indica un soporte secado normalmente, en donde >90 % del agua se ha retirado del hidrogel, más normalmente, >95 %, lo más normalmente, >99 %. Un xerogel puede contener hasta 6 % de agua en peso, más normalmente, 3-5 % en peso.
- Por % en moles sobre el catalizador en el presente documento se indica el % en moles con respecto a moles de sílice ( $SiO_2$ ) en el catalizador. Se supone, por tanto, con el fin de cálculo que la sílice tiene un peso molecular equivalente a  $SiO_2$  en vez de al de una red de sílice. Esto refleja con más exactitud la naturaleza del catalizador. Por ejemplo, 1 % en peso de cesio sería igual a 0,45 % en moles de cesio en el catalizador, suponiendo pesos moleculares de 132,9 y 60,1, respectivamente.
- A menos que se indique lo contrario, las cantidades de metal alcalino o catalizador de metal alcalino se refieren al ion de metal alcalino y no a la sal.
- Los niveles de metal alcalino sobre el catalizador tanto en % en moles como % en peso se pueden determinar por muestreo apropiado y tomando un promedio de dichas muestras. Normalmente, se tomarían 5-10 muestras de un lote

de catalizador particular y se determinarían los niveles de metal alcalino y se promediarían, por ejemplo, por análisis de XRF.

5 Se usarán normalmente y se reimpregnarán los catalizadores en forma de un lecho fijo y así se desea que el catalizador se forme en unidades formadas, por ejemplo esferas, gránulos, pellas, agregados o extruidos, que normalmente tienen dimensiones máximas y mínimas en el intervalo 1 a 10 mm. Los catalizadores también son eficaces en otras formas, por ejemplo polvos o perlas pequeñas.

Se apreciará que el proceso de la invención es un proceso de impregnación en fase líquida.

La invención se describirá ahora a modo de ejemplo solo con referencia a los siguientes ejemplos y dibujos en los que:-

10 La Figura 1 es una vista esquemática del aparato para llevar a cabo el proceso de la invención.

Con referencia a la Figura 1, una columna de cromatografía 2 de vidrio de 50,8 mm (2") tiene un extremo inferior cónico 12 que conecta la columna 2 con un tubo de entrada 14. El tubo de entrada 14 está conectado con una bomba de Gilson 8 mediante una conexión en T 20 y tubo de salida de la bomba 16. La conexión en T 20 incluye un tubo de drenaje 18 que se puede usar para drenar fluido de la columna y un conmutador (no mostrado) para dirigir el flujo de fluidos desde la bomba 8 o hasta el tubo de drenaje 18 según se requiera. Un tubo de entrada de la bomba 22 conecta la bomba de Gilson con la salida de la base del matraz depósito 6. Un conducto de recirculación 10 conecta la parte superior de la columna 2 con la entrada superior del matraz depósito 6 para permitir que el fluido bombeado a través del lecho se recircule al depósito 6. En la realización mostrada, la columna 2 contiene 400 g de perlas de catalizador soportadas sobre una frita 4 localizada a través de la base de la columna. El uso del aparato se describirá más particularmente en lo sucesivo y con referencia a los ejemplos.

### Ejemplos

Regeneración de cesio de un catalizador agotado

#### Catalizador usado

25 En todos los ejemplos, se usaron muestras del mismo lote de cesio usado y empobrecido sobre perlas de catalizador de sílice/zirconia (5,05 % en peso de Cs, 0,86 % en peso de Zr, 130 m<sup>2</sup>/g). Este catalizador, cuando era nuevo, tenía 6,7 % en peso de Cs sobre él con 0,86 % en peso de Zr y tenía un área superficial de 327 m<sup>2</sup>/g. Las mediciones de pH, donde se citaron, se hicieron añadiendo un volumen igual de agua a una muestra de disolución y observando el cambio de color en un papel de pH sumergido en él.

#### Ejemplo 1

30 Se preparó una disolución al 1,2 % en peso de cesio en metanol usando carbonato de cesio (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 99 % de *Reagent Plus* de Aldrich) y metanol seco (<1000 ppm de agua). Se dispusieron 400 g de perlas de catalizador usadas en una columna de cromatografía 2 de vidrio de 50,8 mm (2") con una frita de vidrio 4 en el fondo. Se cargaron 1000 mL de disolución de cesio en metanol a un matraz 6 de 2 litros (relación catalizador : disolución  $\phi=0,4$  kg/litro) y se bombeó el flujo ascendente a 25 mL/min a través del lecho de catalizador desde el fondo de la columna por una bomba de Gilson 8. La disolución que había pasado a través del lecho se devolvió al matraz por un conducto de recirculación 10 en la columna 2 por encima del nivel de catalizador. Se usó análisis de XRF (Oxford Instruments X-Supreme 8000) para medir el contenido de cesio en disolución para la alimentación inicial y muestras periódicas del flujo de retorno de la columna. La disolución se recirculó de esta forma hasta que el análisis por XRF mostró que se había alcanzado una concentración de cesio en estado estacionario en disolución, que ocurrió después de 2 horas, cuando se midió a 0,55 % en peso (54,1 % de absorción de la disolución)

45 Entonces se drenó la disolución de metanol del lecho bajo gravedad durante 1 hora y se secaron las perlas de catalizador *in situ* pasando una corriente de flujo ascendente de nitrógeno seco a través del lecho a ~200 mL/min durante la noche. Se recuperaron 650 mL de la disolución original después del drenaje y se encontró que el catalizador secado tenía 6,72 % en peso de Cs como se mide por XRF. Del aumento de 1,67 % en peso en cesio, se calculó que 1,28 % en peso había procedido de la absorción de la disolución y 0,39 % en peso de la evaporación de la disolución de metanol que quedó en los poros.

#### Ejemplo 2

50 Se completó el cesio restante en la disolución de metanol del Ejemplo 1 (0,55 % en peso de Cs, 650 mL) hasta 1000 mL con metanol nuevo y se añadió carbonato de cesio adicional para aumentar la concentración de cesio en disolución hasta 1,38 % en peso. Entonces se regeneró un nuevo de 400 g de catalizador usado usando el mismo método que en el Ejemplo 1 dando, después del secado, un catalizador con 6,78 % en peso de cesio sobre él. La disolución restante contuvo 0,79 % en peso de cesio por XRF (42,4 % de absorción de la disolución).

**Ejemplo 3**

5 Se completó el cesio restante en la disolución de metanol del Ejemplo 2 (0,79 % en peso de Cs, 650 mL) hasta 1000 mL con metanol nuevo y se añadió carbonato de cesio adicional para aumentar la concentración de cesio en disolución hasta 1,40 % en peso. Entonces se regeneró un lote nuevo de 400 g de catalizador usado usando el mismo método que en el Ejemplo 1 dando, después del secado, un catalizador con 6,68 % en peso de cesio sobre él. La disolución restante contuvo 0,93 % en peso de cesio por XRF (33,5 % de absorción de la disolución).

**Ejemplo 4**

10 Se completó el cesio restante en la disolución de metanol del Ejemplo 4 (0,93 % en peso de Cs, 650 mL) hasta 1000 mL con metanol nuevo y se añadió carbonato de cesio adicional para aumentar la concentración de cesio en disolución hasta 1,402 % en peso. Entonces se regeneró un lote nuevo de 400 g de catalizador usado usando el mismo método que en el Ejemplo 1 dando, después del secado, un catalizador con 6,73 % en peso de cesio sobre él. La disolución restante contuvo 0,87 % en peso de cesio por XRF (36,8 % de absorción de la disolución).

**Ejemplo 5**

15 Se completó el cesio restante en la disolución de metanol del Ejemplo 4 (0,87 % en peso de Cs, 650 mL) hasta 1000 mL con metanol nuevo y se añadió carbonato de cesio adicional para aumentar la concentración de cesio en disolución hasta 1,361 % en peso. Entonces se regeneró un lote nuevo de 400 g de catalizador usado usando el mismo método que en el Ejemplo 1 dando, después del secado, un catalizador con 6,62 % en peso de cesio sobre él. La disolución restante contuvo 0,91 % en peso de cesio por XRF (33,2 % de absorción de la disolución).

**Ejemplo 6**

20 Se completó el cesio restante en la disolución de metanol del Ejemplo 5 (0,91 % en peso de Cs, 650 mL) hasta 1000 mL con metanol nuevo y se añadió carbonato de cesio adicional para aumentar la concentración de cesio en disolución hasta 1,191 % en peso. Entonces se regeneró un lote nuevo de 400 g de catalizador usado usando el mismo método que en el Ejemplo 1 dando, después del secado, un catalizador con 6,44 % en peso de cesio sobre él. La disolución restante contuvo 0,79 % en peso de cesio por XRF (33,6 % de absorción de la disolución).

25 Por consiguiente, la recirculación del lavado de equilibrio drenado por reposición con Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/metanol da como resultado una reducción de la absorción de la disolución, que da como resultado que se requieran mayores concentraciones iniciales de cesio para obtener la misma absorción por el catalizador. (Ejemplos 2-6).

**Ejemplo 7**

30 Se regeneró una muestra de catalizador de cesio usado y empobrecido del mismo lote (5,05 % en peso de Cs, 0,86 % en peso de Zr, 130 m<sup>2</sup>/g) usando el método del Ejemplo 1, pero usando 300 g de catalizador y 1500 mL de disolución de metanol (relación catalizador : disolución  $\phi=0,2$  kg/litro) que contenía 0,5 % en peso de cesio inicialmente a 100 mL/min. Después de la recirculación durante 2 horas se recuperaron 1200 mL de la disolución original, que contuvieron 0,24 % en peso de cesio por XRF (51,9 % de absorción de la disolución). El catalizador regenerado tuvo, después del secado, 6,25 % en peso de cesio sobre él como se mide por XRF. Del aumento de 1,2 % en peso en cesio, se calculó que 1,04 % en peso había procedido de la absorción de la disolución y 0,16 % en peso de la evaporación de la disolución de metanol que quedaba en los poros.

Por consiguiente, la reducción a la mitad de la relación entre catalizador y disolución,  $\phi$ , no afectó significativamente la proporción de cesio adsorbida durante el lavado (se observó ~50 % de absorción, en ambos Ejemplos 1 y 7 con diferentes concentraciones de cesio inicial). (Ejemplo 7).

40 La disminución en el exceso de cesio obtenido sobre las perlas después del drenaje y secado está de acuerdo con una disminución en la concentración de la disolución en equilibrio. (Ejemplos 1 a 7).

Tabla 1 - Resultados de las regeneraciones repetidas de catalizador usando carbonato de cesio

Ejemplo	Aumento del % en peso de Cs sobre el catalizador de la disolución	Aumento del % en peso de Cs sobre el catalizador de la evaporación de disolución en poros	% final en peso de Cs medido sobre el catalizador por XRF	% de cesio absorbido de la disolución
1	1,28	0,39	6,72	54,1 %
2	1,16	0,57	6,78	42,4 %
3	0,93	0,70	6,68	33,5 %
4	1,02	0,66	6,73	36,8 %

Ejemplo	Aumento del % en peso de Cs sobre el catalizador de la disolución	Aumento del % en peso de Cs sobre el catalizador de la evaporación de disolución en poros	% final en peso de Cs medido sobre el catalizador por XRF	% de cesio absorbido de la disolución
5	0,89	0,68	6,62	33,2 %
6	0,79	0,60	6,44	33,6 %
7	1,04	0,16	6,25	51,9 %

### Ejemplo 8

5 Se prepararon 1000 mL de una disolución al 0,785 % en peso de cesio en metanol usando 7,84 g de CsOH.H<sub>2</sub>O como la fuente de Cs con metanol. La medición de Karl Fisher de la concentración inicial de agua mostró que hubo 0,284 % en peso de agua presente y un valor de pH aproximado de 13,0.

10 Se regeneró una muestra de catalizador usado usando el método del Ejemplo 1. Después de la recirculación durante 2 horas, la disolución contuvo 0,078 % en peso de cesio por XRF (90 % de absorción de la disolución) y 1,145 % en peso de agua y tuvo un pH de 8,5. El catalizador regenerado tuvo, después del secado, 6,71 % en peso de cesio sobre él como se mide por XRF. Del aumento del 1,66 % en peso en cesio, se calculó que 1,4 % en peso había sido absorbido de la disolución y 0,26 % en peso de la evaporación de la disolución de metanol que quedaba en los poros.

Por consiguiente, el uso de una disolución de lavado de pH alto de cesio da una mayor eficiencia de absorción, incluso a partir de una concentración de cesio más baja (Ejemplo 8).

### Ejemplo 9

15 Se prepararon 1000 mL de una disolución al 0,787 % en peso de cesio en metanol/agua (90:10) usando 7,97 g de CsOH.H<sub>2</sub>O como la fuente de Cs en una mezcla de disolventes de 10 % en peso de agua en metanol. La medición de Karl Fisher de la concentración inicial de agua mostró que hubo 10,63 % en peso de agua y una medición de pH de 13,0.

20 Se regeneró una muestra de catalizador usado usando el método del Ejemplo 1. Después de la recirculación durante 2 horas, la disolución contuvo 0,104 % en peso de cesio por XRF (86,8 % de absorción de la disolución) y 10,77 % en peso de agua y tuvo un pH de 8,5. El catalizador regenerado tuvo, después del secado, 6,8 % en peso de cesio sobre él como se mide por XRF. Del aumento de 1,75 % en peso en cesio, se calculó que 1,35 % en peso había sido absorbido de la disolución y 0,4 % en peso de la evaporación de la disolución de metanol que quedaba en los poros.

### Ejemplo 10

25 Se prepararon 1000 mL de una disolución al 1,56 % en peso de cesio en agua/metanol (se añadió agua para ayudar en la disolución) usando bicarbonato de cesio CsHCO<sub>3</sub> como la fuente de Cs. La medición de Karl Fisher de la concentración inicial de agua mostró que hubo 11,58 % en peso de agua y una medición de pH de 9,0.

30 Se regeneró una muestra de catalizador usado usando el método del Ejemplo 1. Después de la recirculación durante 2 horas, la disolución contuvo 1,104 % en peso de cesio por XRF (29,2 % de absorción de la disolución) y 13,12 % en peso de agua y tuvo un pH de 7,5. El catalizador regenerado tuvo, después del secado, 7,07 % en peso de cesio sobre él como se mide por XRF. Del aumento de 2,02 % en peso en cesio, se calculó que 0,91 % en peso había sido absorbido de la disolución y 1,11 % en peso de la evaporación de la disolución de metanol que quedaba en los poros.

### Ejemplo 11

35 Se prepararon 1000 mL de una disolución al 1,18 % en peso de disolución de cesio en metanol usando carbonato de cesio (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 99 % de *Reagent Plus* de Aldrich) y metanol. La medición de Karl Fisher de la concentración inicial de agua mostró que hubo 0,167 % en peso de agua y una medición de pH de 12,5.

40 Se regeneró una muestra de catalizador usado usando el método del Ejemplo 1. Después de la recirculación durante 2 horas, la disolución contuvo 0,54 % en peso de cesio por XRF (54,2 % de absorción de la disolución) y 1,177 % en peso de agua y tuvo un pH de 9,0. El catalizador regenerado tuvo, después del secado, 7,05 % en peso de cesio sobre él como se mide por XRF. Del aumento de 2,0 % en peso en cesio, se calculó que 1,27 % en peso había sido absorbido de la disolución y 0,73 % en peso de la evaporación de la disolución de metanol que quedaba en los poros.

Tabla 2 - Análisis de la disolución final después de la regeneración de catalizador

Ejemplo	% en peso final de Cs en disolución por XRF-I	% en peso final de H <sub>2</sub> O en disolución por KF	pH inicial de la disolución	pH final de la disolución	Si (ppm) en la disolución final por ICP-OES
8 - CsOH	0,078	1,145	13,0	8,5	1,0
9 - CsOH	0,104	10,77	13,0	8,5	---
10 - CsHCO <sub>3</sub>	1,104	13,12	9,0	7,5	2,6
11 - Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,540	1,177	12,5	9,0	30

Por tanto, la presencia de mayores cantidades de agua en la disolución de lavado inicial no afecta significativamente la eficiencia de la absorción de cesio (Ejemplo 9).

- 5 Las sales de cesio parcialmente neutralizadas de pH inicial más bajo presentan una eficiencia de absorción de cesio mucho más baja que aquellas con pH más alto (Ejemplos 9, 10 y 11).

Las disoluciones de pH alto de sales de cesio en presencia de agua no provocan cantidades significativas de disolución de sílice a las concentraciones usadas (<0,1 % en peso de Si).

#### Ensayo de catalizadores

- 10 Se probaron los catalizadores regenerados de los Ejemplos 7 a 11 en un reactor a escala de laboratorio junto con un catalizador nuevo estándar y el catalizador no regenerado original. Se calentaron 3 g de cada catalizador hasta 350 °C en un reactor tubular y se preacondicionaron durante la noche con una corriente de alimentación vaporizada que comprendía 59,4 % en peso de propionato de metilo, 29,7 % en peso de metanol, 3,9 % en peso de formaldehído y 6,9 % en peso de agua suministrada de un vaporizador alimentado por una bomba de Gilson a 0,032 mL/min. Se condensó el flujo de vapor de salida del reactor y se muestreó a cinco tasas de bombeo de alimentación para obtener conversiones en diferentes tiempos de contacto de vapor con el catalizador. Se analizaron los productos líquidos condensados y la alimentación de líquido por un cromatógrafo de gases Shimadzu 2010 con una columna DB1701. Entonces se determinó la composición de las muestras de los datos de cromatografía de gases y se calcularon el % de rendimiento y el % de selectividad hacia metacrilato (MMA + MAA). Los resultados se muestran en la Tabla 3.
- 15
- 20 El ensayo de los catalizadores producidos en los Ejemplos 7 a 11 muestra que se obtienen resultados similares al catalizador nuevo en términos de % de rendimiento de MMA y MAA y % de selectividad de MMA y MAA en la catálisis de la condensación de formaldehído con propionato de metilo para producir MMA. También muestran una mejoría considerable cuando se compara con el rendimiento del catalizador usado empobrecido en cesio antes de la regeneración.

25

Tabla 3 - Resultados del ensayo de catalizadores regenerados

Ejemplo	% de rendimiento de MMA + MAA	% de selectividad de MMA + MAA	% en peso de Cs	SA (m <sup>2</sup> /g)
Nuevo	10	96,68	6,3	327
Antes de la regeneración	8*	95,50	5,05	130
7	10	96,80	6,25	---
8	10	96,24	6,71	120,8
9	10	96,02	6,8	112,4
10	10	95,95	7,07	114,9
11	10	96,36	7,05	112,4

\* Rendimiento máximo obtenido a cualquier tiempo de contacto



- 5 en presencia de un catalizador según la reivindicación 14, y opcionalmente en presencia de un alcohol; en donde R<sup>1</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono y R<sup>3</sup> es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente, en donde el ácido o éster etilénicamente insaturado se selecciona de ácido metacrílico, ácido acrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo y/o en donde el éster o ácido de la fórmula R<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>-COOR<sup>3</sup> es propionato de metilo o ácido propiónico y/o en donde el alcohol es metanol y/o en donde el proceso se realiza a una relación molar entre ácido o éster y formaldehído desde 20:1 hasta 1:20, y a una temperatura de 250-400 °C con un tiempo de residencia de 1-100 segundos, y a una presión de 1-10 bara.

Figura 1

