

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 995 096**

(51) Int. Cl.:

C07C 319/20 (2006.01)

C07C 323/58 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.10.2021 PCT/FR2021/051839**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2022 WO22084633**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2021 E 21806312 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2024 EP 4232430**

(54) Título: **Procedimiento de fabricación de metionina**

(30) Prioridad:

23.10.2020 FR 2010881

(73) Titular/es:

ADISSEO FRANCE S.A.S. (25.00%)
Immeuble Antony Parc II10, place du Général de Gaulle
92160 Antony, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (25.00%);
UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1 (25.00%) y
ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE, PHYSIQUE, ELECTRONIQUE DE LYON (25.00%)

(72) Inventor/es:

TAULOU, FÉLIX;
MORVAN, DIDIER;
BELLIERE-BACA, VIRGINIE y
GEANTET, CHRISTOPHE

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 995 096 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de metionina

La invención se refiere a una mejora de un procedimiento de fabricación de metionina o de su análogo de selenio (seleno-metionina), a partir de los precursores 2-amino-4-metiltiobutironitrilo o 2-hidroxi-4-metiltiobutironitrilo para la metionina, o de 2-amino-4-metilselenobutironitrilo o 2-hidroxi-4-metilselenobutironitrilo para la seleno-metionina.

El tamaño del mercado de la metionina está bien establecido, especialmente en la nutrición animal, y sus procedimientos de fabricación siguen siendo objeto de numerosos avances. Los derivados de selenio de la metionina también son constituyentes de gran interés en la nutrición animal.

La preparación de la metionina se puede llevar a cabo mediante diferentes procedimientos que implican diversos intermedios de síntesis y, en particular, 2-amino-4-metiltiobutironitrilo (AMTBN), 2-amino-4-metiltiobutiramida (AMTBM) y 2-hidroxi-4-metiltiobutironitrilo (HMTBN).

El documento WO01/60790A1 describe una síntesis de metionina a partir de 2-hidroxi-4-metiltiobutironitrilo (HMTBN). Por reacción con amoníaco, el HMTBN se transforma en AMTBN que, a su vez, se hace reaccionar con acetona en un medio básico para formar AMTBM. Una hidrólisis catalítica del AMTBM, en presencia de un compuesto de titanio que presenta una porosidad determinada, conduce al metioninato de amonio a partir del que se recupera la metionina.

Según el documento WO2004/089863A1, se conoce un procedimiento de fabricación de la sal de amonio de HMTBA a partir del precursor de nitrilo de HMTBA, HMTBN, según el cual el HMTBN en solución acuosa, en presencia de un catalizador a base de titanio, se convierte en una sola etapa en la sal de amonio de HMTBA. Esta síntesis también conduce a la formación de metionina y HMTBM y los rendimientos previstos de sal de amonio de HMTBA son del orden del 10 %. Son demasiado insuficientes para considerar la aplicación de este procedimiento a escala industrial.

El documento US2017/275247A1 describe un procedimiento de preparación de metionina a partir de aminonitrilo en una sola etapa en presencia de agua y de un catalizador a base de cerio o cirerina y circonio.

El documento JPH0393757A se refiere a un procedimiento de preparación de metionina, en concreto, a partir de amino-nitrilo en una sola etapa en presencia de agua y de un catalizador a base de circonio.

El documento WO2020/161067A1 también describe un procedimiento de preparación de metionina a partir de amino-nitrilo en una sola etapa en presencia de agua y de un catalizador a base de cerio y circonio o incluso a partir de circonio.

La presente invención proporciona una alternativa a los procedimientos existentes que permite evitar al menos una etapa, al tiempo que conduce a la metionina o su derivado de selenio, con altos rendimientos.

Según la invención, se descubrió que los intermedios amino-nitrilo (AMTBN o su equivalente de selenio) e hidroximitrilo (HMTBN o su equivalente de selenio) podían transformarse en metionina (o en seleno-metionina) en una sola etapa en presencia de agua y un catalizador y, cuando fuera apropiado, amoníaco o una sal de amonio. La accesibilidad y los rendimientos de esta conversión son tales que es concebible su transposición a la producción industrial de metionina. En comparación con los procedimientos de síntesis conocidos y sus mejoras, que siguen siendo insuficientemente beneficiosos para modificar los procedimientos industriales convencionales, la presente invención representa un avance real. Se obtienen rendimientos significativos en muy poco tiempo.

De este modo, la invención proporciona un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (I).

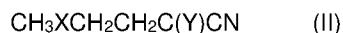
[Quím. 1]



donde X representa S o Se,

mediante conversión catalítica de un compuesto de fórmula (II)

[Quím. 2]



donde X representa S o Se e Y representa NH₂ u OH,

cuando Y representa NH₂, la conversión se realiza en presencia de agua y de al menos un catalizador que comprende al menos alúmina, dióxido de titanio o una mezcla de los mismos y, cuando sea apropiado, NH₃ o una sal de amonio, y

cuando Y representa OH, la conversión se realiza en presencia de agua, de al menos un catalizador que comprende al menos alúmina, dióxido de titanio, circonio o una mezcla de los mismos y NH₃ o una sal de amonio.

Mediante la expresión "cuando sea apropiado", se entiende según la invención que, cuando el procedimiento implica el precursor de hidroxi-nitrilo, que es el compuesto de fórmula (II) donde Y representa OH, es necesaria la presencia de NH₃ o de una sal de amonio, mientras que no es necesaria cuando el procedimiento implica el precursor de amino-nitrilo, que es el compuesto de fórmula II donde Y representa NH₂. Sin embargo, esta definición no excluye la presencia de NH₃ cuando el procedimiento implica el precursor de amino-nitrilo, constituyendo esta variante una implementación particular de la invención, que se describe más adelante.

Una sal de amonio según la invención comprende cualquier sal correspondiente a la fórmula (NH₄)_nA donde A es en concreto seleccionada de halógenos, carbonatos, hidrogenocarbonatos, fosfatos, hidrogenofosfatos, sulfatos, hydrogenosulfatos, acetato, citrato, formato, hidróxido y n es un número entero que varía de 1 a 5. A modo de ilustración, puede elegirse de (NH₄)H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄, (NH₄)₃PO₄, (NH₄)HSO₄, (NH₄)₂SO₄, (NH₄)HCO₃ o (NH₄)₂CO₃

En presencia de dicho catalizador anterior, el compuesto de fórmula (II) se puede transformar directamente en metionina, mientras que los procedimientos conocidos a partir del compuesto de amino-nitrilo o del compuesto de hidroxi-nitrilo requieren pasar por el correspondiente intermedio de amino-amida o hidroxi-nitrilo, que luego se hidroliza en metionina, cada una de las etapas recurriendo a diferentes condiciones de operación.

En el presente texto, a menos que se especifique lo contrario, los términos "compuesto (II) donde Y es NH₂", "AMTBN" y "amino-nitrilo" se emplearán indistintamente para designar 2-amino-4-metiltiobutironitrilo y, por analogía, 2-amino-4-metilselenobutironitrilo. Del mismo modo, los términos "compuesto (II) donde Y es OH", "HMTBN" e "hidroxi-nitrilo" hacen referencia a 2-hidroxi-4-metiltiobutironitrilo y, por analogía, a 2-hidroxi-4-metilselenobutironitrilo. Por compuesto (II), se entiende todos estos nombres y, por lo tanto, estos dos compuestos, tomados en conjunto o de forma aislada.

Por "transformado directamente" debe entenderse que, cuando el procedimiento se lleva a cabo a escala industrial, la transformación se puede llevar a cabo en un único reactor que comprende el catalizador, siendo alimentado el reactor con una mezcla de agua, compuesto (II) y opcionalmente NH₃ o sal de amonio, o bien mediante cada uno de los reactivos por separado, llevándose a cabo su mezcla en el reactor.

El término catalizador, tal como se emplea, generalmente se refiere a la fase activa del catalizador, sin excluir el hecho de que el catalizador pueda estar dopado y/o soportado.

Por alúmina, dióxido de titanio y circonio, se entiende todos los polimorfos, cuando sea apropiado, de óxido de aluminio Al₂O₃, dióxido de titanio TiO₂ y dióxido de circonio ZrO₂, respectivamente, siendo estas formas bien conocidas por el experto en la materia. El catalizador también puede ser una combinación de dos, o incluso tres, de alúmina, dióxido de titanio y circonio. También puede comprender cualquier otra entidad que promueva su función catalítica.

Las características, aplicaciones y ventajas de la invención se exponen a continuación con mayor detalle, entendiéndose que estas características pueden considerarse independientemente unas de otras, o en combinación, independientemente de la combinación.

Según la invención, el catalizador comprende o consiste en uno o más compuestos seleccionados de alúmina, dióxido de titanio y circonio; constituye(n) al menos la fase activa del catalizador, opcionalmente el soporte. De este modo, si el catalizador no está constituido completamente por uno o más de dichos óxidos, puede comprender cualquier otro compuesto que no afecte a los rendimientos del catalizador, o incluso los refuerce. En una variante de la invención, el catalizador consiste en uno de dichos óxidos.

El catalizador puede estar dopado y/o soportado. Se puede dopar con cualquier elemento o compuesto que se utilice convencionalmente y que sea bien conocido por el experto en la materia. A modo de ilustración, el dopaje del catalizador puede llevarse a cabo mediante uno o más de los elementos y compuestos seleccionados de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, lantano y cualquier compuesto de los elementos mencionados anteriormente. Se prefieren los siguientes elementos K, Cs, Sr, Ba y La. Si el catalizador no consiste únicamente en alúmina, dióxido de titanio y/o circonio, también puede estar soportado por cualquier otro compuesto que se utilice convencionalmente y sea bien conocido por un experto en la materia y, en particular, sílice y silicoaluminatos.

Según la invención, el conjunto de catalizadores sólidos mencionados anteriormente puede estar en forma de polvo o preferiblemente en forma de perlas, productos extruidos, tabletas, trilóbulos o cualquier otra forma que permita su uso en un reactor, preferiblemente un reactor de lecho fijo u otros o en modo discontinuo en un reactor abierto o presurizado.

Dicho catalizador tiene ventajosamente una superficie específica de al menos 10 m²/g. Por debajo de este límite, los rendimientos del catalizador disminuyen rápidamente, en concreto con una disminución de la selectividad para la metionina en favor de la de para AMBTM o HMTBM, dependiendo del compuesto (II) y una disminución de la conversión del compuesto (II). Esta observación se aplica al equivalente de selenio. El límite superior de la superficie específica no es determinante en el contexto de la invención, siendo este último impuesto por las fases activas disponibles en el mercado. Los valores de superficie específica indicados en el presente texto se determinan mediante

el procedimiento más común, a saber, la fisisorción de nitrógeno y se calculan mediante el procedimiento BET.

En una implementación preferida del procedimiento de la invención, el catalizador está presente en una concentración en masa del 0,1 % al 200 % con respecto a la masa del compuesto (II), preferiblemente del 0,5 % al 100 % y mejor aún del 1 % al 50 %.

5 Según la invención, se pueden contemplar diferentes equipos para llevar a cabo la reacción discontinua o continua: el catalizador sólido dopado o no puede ser inmovilizado en un reactor en forma de granos o extruidos o cualquier otra forma o soportado sobre una espuma metálica. El reactor asociado a este tipo de catalizador es preferiblemente un lecho fijo tubular o multitubular, operado en un modo de goteo o sumergido isotérmico o adiabático o un reactor intercambiador revestido con un catalizador.

10 La conversión de AMTBN o HMTBN en el contexto de la invención se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura que varía de 20 °C a 200 °C, o incluso de 50 °C a 150 °C, y mejor aún de 80 °C a 110 °C. Se ha observado, durante un período de reacción que va del orden de 10 minutos a 3 horas, que, a una temperatura inferior a 20 °C, la reacción se ralentiza considerablemente y que, a partir de 110 °C, cuanto más aumenta la temperatura, más aumenta la selectividad para el dinitrilo y el polipéptido de metionina en detrimento de la de metionina. En el intervalo de 80 °C a 110 °C, se observa que la selectividad para la metionina es elevada.

15 El AMTBN o HMTBN está generalmente en solución acuosa. Puede haberse preparado en vista de la implementación del procedimiento o provenir de un medio de reacción donde se produjo AMTBN o HMTBN, respectivamente. En este caso, el AMTBN o el HMTBN pueden no ser puros y pueden contener trazas, o incluso cantidades mayores, pero siguen siendo insignificantes ya que no actúan desfavorablemente en la conversión del AMTBN o el HMTBN según la invención.

20 La concentración de AMTBN o la de HMTBN, según la transformación implementada, puede influir en el rendimiento del procedimiento y, en particular, cuando es demasiado elevada. De este modo, según una variante de la invención, el AMTBN está en solución acuosa en una concentración que va de 0,01 M a 10 M, preferiblemente de 0,05 M a 1 M, y mejor aún de 0,2 M a 0,4 M. Se ha observado que más allá de 1 M, o incluso 0,8 M, si la conversión en AMTBN permanece alta, la selectividad para la metionina disminuye, mientras que la de AMTBM, dinitrilo e incluso polipéptido aumenta, respectivamente.

25 Si la fabricación de metionina según la invención implica HMTBN, debe añadirse amoníaco al medio de reacción. Éste está presente preferiblemente en un contenido que varía de 1 equivalente a 50 equivalentes con respecto al HMTBN de amoniaco. El amoníaco puede suministrarse al medio mediante cualquier técnica, pero ventajosamente se suministra en forma de un burbujeo continuo.

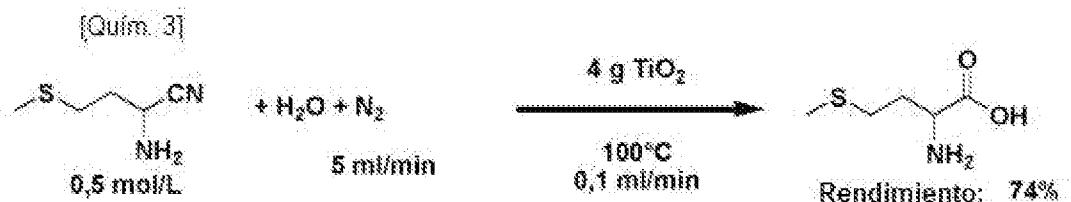
30 Se observó que la presencia de amoníaco en la solución de AMTBM antes de su conversión mejora significativamente la selectividad para la metionina al tiempo que reduce la selectividad para el dinitrilo creciente con el tiempo en ausencia de amoníaco. De este modo, la invención se refiere a una implementación ventajosa del procedimiento descrito anteriormente, donde el AMTBN se pone en presencia de amoníaco antes de ponerse en contacto con el catalizador, o incluso durante la conversión catalítica en el reactor. Preferiblemente, el amoníaco se suministra a la solución de AMTBN mediante burbujeo, posiblemente usando un gas portador inerte, tal como nitrógeno.

35 La invención también se refiere a la implementación del procedimiento de la invención de forma continua y ventajosa en presencia de amoníaco, y mejor aún de burbujeo de amoníaco, en la solución de AMTBN, antes de su conversión. Según esta variante, el procedimiento se lleva a cabo a una presión de 1 a 20 bar, preferiblemente de 2 a 10 bar. De este modo, la invención proporciona un dispositivo que comprende un depósito para la solución de AMTBN y donde se produce un burbujeo de una mezcla de amoníaco y nitrógeno. La solución de AMTBN se bombea a un reactor de acero inoxidable que comprende el catalizador y que se calienta mediante un manguito a una temperatura de 80 a 100 °C. El medio de reacción es conducido a un separador de gas/líquido del que se retirará el amoníaco y del que se tratará el líquido para recuperar la metionina. La solución se evapora luego hasta obtener un sólido, luego el sólido se recristaliza en una mezcla de agua/etanol (1/6) a 60 °C. La metionina así obtenida en forma de un sólido blanco se lava, se filtra y después se seca. Este procedimiento en continuo descrito para obtener metionina a partir de AMTBN se aplica de manera idéntica a la obtención de metionina a partir de HMTBN, aunque la adición de amoníaco es esencial.

40 La invención y sus ventajas se ilustran en los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1: Preparación de metionina a partir de AMTBN en presencia de TiO₂, en función la invención

La reacción de hidrólisis de AMTBN y las condiciones donde se lleva a cabo se describen en el siguiente esquema.

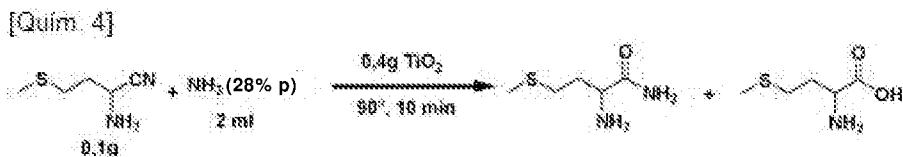


En un frasco roscado de 1 litro, se introducen 65 g de AMTBN con 1000 ml de H₂O. La solución se agita a temperatura ambiente con un flujo de nitrógeno (5 ml/min), la solución se inyecta en un reactor tubular calentado a 100 °C con un caudal de 0,1 ml/min (tiempo de contacto de 10 minutos) y que contiene 4 gramos de TiO₂(anatasa, 150 m²/g, Norpro, ST 61120). La reacción es controlada durante 48 horas por RMN de protones.

La conversión del AMTBN es superior al 90 %, el rendimiento de metionina es en promedio del 74 % con una selectividad promedio del 81 % y el rendimiento de dinitrilo es en promedio del 11 % con una selectividad promedio del 12 %.

Ejemplo 2: Preparación de metionina a partir de AMTBN en presencia de TiO₂ y amoniaco, según la invención - Influencia de la superficie específica de TiO₂

La reacción de hidrólisis de AMTBN y las condiciones donde se lleva a cabo se describen en el siguiente esquema.



15 2.1 TiO₂ (en forma de anatasa) de una BET de 90 m²/g

En un frasco de 10 ml, se introdujeron 0,4 g de TiO₂ (en forma de anatasa) (90 m²/g), luego 0,1 g de AMTBN (98 %) con 2 ml de una solución de amoníaco al 28 % en peso. La solución se calentó a 90 °C durante 10 minutos, al final de los cuales la solución se filtró y se analizó mediante RMN de protones.

Los rendimientos son del 93 % de metionina, del 1 % de AMTBM y del 6 % de dinitrilo.

20 2.2 TiO₂ (en forma de anatasa) de una BET de 275 m²/g

En un frasco de 10 ml, se introdujeron 0,4 g de TiO₂ (en forma de anatasa) (275 m²/g), luego 0,1 g de AMTBN (98 %) con 2 ml de una solución de amoníaco al 28 % en peso. La solución se calentó a 90 °C durante 10 minutos, al final de los cuales la solución se filtró y se analizó mediante RMN de protones.

Los rendimientos son del 95 % de metionina, del 1 % de AMTBM y del 4 % de dinitrilo.

25 Se preferirá un catalizador de TiO₂ que tenga una BET de al menos el 90 %.

Ejemplo 3: Preparación de metionina a partir de AMTBN, en presencia de dióxido de titanio dopado y de amoniaco, según la invención

Este ejemplo implica el uso de TiO₂ dopado con cesio y estroncio, respectivamente. El dopaje se llevó a cabo mediante un procedimiento de impregnación de TiO₂ con hidróxido de cesio o hidróxido de estroncio, con un contenido del 4 % en masa de cesio y estroncio (no metálico).

Una solución de 0,8 mol/L de AMTBN se pone en contacto con 5 g de uno u otro de los catalizadores dopados durante 10 minutos a una temperatura de 100 °C.

Los resultados se presentan en la siguiente tabla 1:

[Tabla 1]

Dopaje	Conversión de AMTBN	Selectividad para Met	Selectividad para AMTBM	Selectividad para dinitrilo	Selectividad para otros
Cs	95 %	88 %	0 %	7 %	5 %
Sr	96 %	80 %	13 %	4 %	3 %

Ejemplo 4: Preparación de metionina a partir de AMTBN en presencia de dióxido de titanio y amoníaco según un procedimiento continuo de la invención

5

La reacción de hidrólisis de AMTBN y las condiciones donde se lleva a cabo se describen en el siguiente esquema.

[Quím. 5]



El catalizador es un óxido de titanio que tiene una superficie específica de 150 m²/g.

Se introducen 5 g de este catalizador en el reactor, donde se hace circular 0,1 mol/L de una solución acuosa de AMTBN con un caudal de 0,2 ml/min y un flujo de amoníaco de 10 ml/min. La temperatura de reacción es de 100 °C y el tiempo de contacto es de 6 minutos.

10

Los resultados se presentan en la siguiente tabla 2:

[Tabla 2]

Duración del control	Conversión de AMTBN	Selectividad para Met	Selectividad para AMTBM	Selectividad para dinitrilo	Selectividad para otros
1 h	94 %	88 %	5 %	3 %	4 %
4 h	96 %	90 %	2 %	4 %	4 %

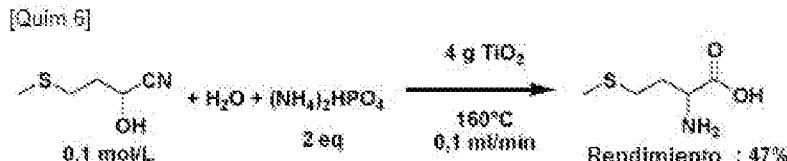
15

Se observa que el sistema es estable en cuanto a conversión y selectividad, con una alta selectividad para la metionina (90 %), una conversión muy elevada de AMTBN (96 %) y una baja selectividad para los demás productos. Los rendimientos de metionina y AMTBM son del 86 % y el 2 %, respectivamente.

Ejemplo 4: Preparación de metionina a partir de HMTBN, en presencia de dióxido de titanio e hidrogenofosfato de diamonio, según la invención

20

La reacción de hidrólisis de HMTBN y las condiciones donde se lleva a cabo se describen en el siguiente esquema.

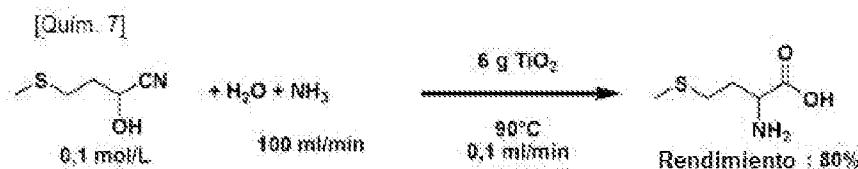


25

En un frasco roscado de 1 litro, se introducen 13,1 g de HMTBN con 1000 ml de H₂O. La solución se agita a temperatura ambiente con un flujo de nitrógeno, la solución se inyecta en un reactor tubular calentado a 160 °C con un caudal de 0,1 ml/min (tiempo de contacto de 10 minutos) y que contiene 4 gramos de TiO₂ (anatasa, 150 m²/g, Norpro, ST 61120). La reacción es controlada por HPLC; el rendimiento de metionina es del 47 %.

Ejemplo 5: Preparación de metionina a partir de HMTBN, en presencia de dióxido de titanio dopado y de amoníaco, según la invención

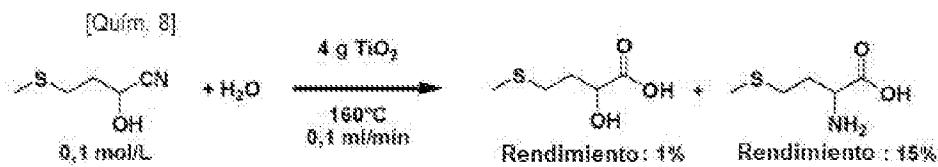
La reacción de hidrólisis de HMTBN y las condiciones donde se lleva a cabo se describen en el siguiente esquema.



- 5 En un frasco roscado de 1 litro, se introducen 13,1 g de HMTBN con 1000 ml de H_2O . La solución se agita a temperatura ambiente con un flujo de amoníaco con un caudal de 100 ml/min, la solución se inyecta en un reactor tubular calentado a 90 °C con un caudal de 0,1 ml/min (tiempo de contacto de 15 minutos) y que contiene 6 gramos de TiO_2 (anatasa, 150 m^2/g , Norpro, ST 61120). La reacción es controlada por HPLC; el rendimiento de metionina es del 80 %.

- 10 **Ejemplo 6: Preparación de metionina en presencia de dióxido de titanio, a partir de HMTBN pero sin una fuente de amoníaco, según la técnica anterior**

La reacción de hidrólisis de HMTBN y las condiciones donde se lleva a cabo se describen en el siguiente esquema.



- 15 En un frasco roscado de 1 litro, se introducen 13,1 g de HMTBN con 1000 ml de H_2O . La solución se agita a temperatura ambiente con un flujo de nitrógeno, la solución se inyecta en un reactor tubular calentado a 160 °C con un caudal de 0,1 ml/min (tiempo de contacto de 10 minutos) y que contiene 4 gramos de TiO_2 (anatasa, 150 m^2/g , Norpro, ST 61120). La reacción es controlada por HPLC, el rendimiento de HMTBA es del 1 % y del 15 % de metionina.

- 20 La comparación de los resultados de los ejemplos 4 a 5 según la invención, con los obtenidos en un procedimiento llevado a cabo sin amoníaco o sal de amonio con el ejemplo 6, demuestra una ganancia considerable en el rendimiento de la fabricación de metionina en un procedimiento de la invención. El mismo beneficio se observa en la fabricación de selenometionina.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula I,

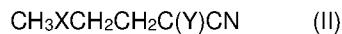
[Quím. 1]



5 donde X representa S o Se,

mediante conversión catalítica de un compuesto de fórmula II

[Quím. 2]



donde X representa S o Se e Y representa NH₂ u OH,

10 caracterizado por que,

cuando Y representa NH₂, la conversión se realiza en presencia de agua y de al menos un catalizador que comprende al menos alúmina, dióxido de titanio o una mezcla de los mismos y,

cuando Y representa OH, la conversión se realiza en presencia de agua, de al menos un catalizador que comprende al menos alúmina, dióxido de titanio, circonio o una mezcla de los mismos y NH₃ o una sal de amonio.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que implica el compuesto de fórmula II donde Y representa OH y dicha conversión se lleva a cabo en presencia de agua, de al menos un catalizador que comprende o consiste en al menos alúmina, dióxido de titanio, circonio o una mezcla de los mismos y NH₃ o una sal de amonio.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que dicho catalizador está dopado, preferiblemente está dopado con uno o más de los elementos y compuestos seleccionados de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, lantano y cualquier compuesto de los elementos mencionados anteriormente, y preferiblemente al menos uno de K, Cs, Sr, Ba.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dicho catalizador tiene una superficie específica BET de al menos 10 m²/g.

25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el catalizador tiene una concentración mísica del 0,1 % al 200 % con respecto a la masa del compuesto (II), preferiblemente del 0,5 % al 100 % e incluso mejor aún del 1 % al 50 %.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el compuesto de fórmula (II) con Y representando NH₂ está en solución acuosa a una concentración que varía de 0,01 M a 10 M, preferiblemente de 0,05 M a 1 M, y mejor aún de 0,2 a 0,4 M.

30 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la conversión se lleva a cabo a una temperatura que varía de 20 °C a 200 °C, preferiblemente de 50 °C a 150 °C, y mejor aún de 80 °C a 110 °C.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que, antes de la conversión, el compuesto de fórmula (II) con Y representando NH₂ se coloca en presencia de amoníaco.

35 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el compuesto de fórmula (II) con Y representando OH, se coloca en presencia de una sal de amonio seleccionada de (NH₄)₂HPO₄, (NH₄)₂HPO₄, (NH₄)₃PO₄, (NH₄)HSO₄, (NH₄)₂SO₄, (NH₄)HCO₃ o (NH₄)₂CO₃

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se lleva a cabo de forma continua.