



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 9917883-4 B1

(22) Data do Depósito: 01/04/1999

(45) Data de Concessão: 22/03/2016
(RPI 2359)



(54) Título: CATALISADOR COMPREENDENDO UMA SÍLICA POROSA DE ALTA ÁREA DE SUPERFÍCIE, E, PROCESSOS PARA PREPARAR UM CATALISADOR, PARA FABRICAR ÁCIDOS ETILENICAMENTE INSATURADOS OU ÉSTERES DOS MESMOS E PARA FABRICAR METACRILATO DE METILA

(51) Int.Cl.: B01J 23/04; B01J 21/08; B01J 35/10; C07C 57/04; C07C 51/353; C07C 51/347; C07C 51/09; C07C 67/343; C07C 69/54

(30) Prioridade Unionista: 08/04/1998 GB 980748.2

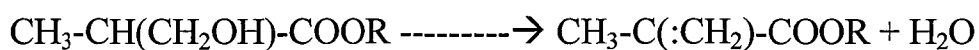
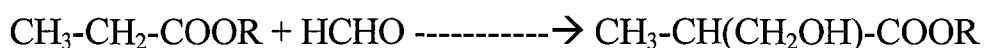
(73) Titular(es): LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED

(72) Inventor(es): JOHN DAVID SCOTT, SAMUEL DAVID JACKSON, DAVID WILLIAM JOHNSON, GORDON JAMES KELLY, BRIAN PETER WILLIAMS

“CATALISADOR COMPREENDENDO UMA SÍLICA POROSA DE ALTA ÁREA DE SUPERFÍCIE, E, PROCESSOS PARA PREPARAR UM CATALISADOR, PARA FABRICAR ÁCIDOS ETILENICAMENTE INSATURADOS OU ÉSTERES DOS MESMOS E PARA FABRICAR
5 METACRILATO DE METILA”

Dividido do PI9909535-1, depositado em 01/04/1999

Esta invenção diz respeito à produção de ácidos etilenicamente insaturados ou ésteres dos mesmos, particularmente de ácido metacrílico ou de metacrilatos de alquila e em particular a novos
10 catalisadores para este fim. Tais ácidos ou ésteres podem ser fabricados pela reação de um ácido alcanóico (ou éster) da fórmula $R'-CH_2-COOR$, onde R e R' são cada um, independentemente, hidrogênio ou um grupo alquila, especialmente um grupo de alquila inferior que contém, por exemplo, de 1 a 4 átomos de carbono, com formaldeído. Desta maneira, o
15 ácido metacrílico ou os ésteres alquílicos destes, especialmente metacrilato de metila, podem ser fabricados pela reação catalítica do ácido propiônico ou do éster alquílico correspondente, por exemplo, propionato de metila, com formaldeído de acordo com a sequência de reação:



20 A reação é tipicamente realizada em uma temperatura elevada, usualmente na faixa de 250 a 400° C, usando-se um catalisador básico. Quando o produto desejado é um éster, a reação é preferivelmente realizada na presença de um álcool relevante a fim de minimizar a formação do ácido correspondente através da hidrólise do éster. Também, por conveniência, é
25 frequentemente desejável introduzir o formaldeído na forma de formalina. Portanto, para a produção de metacrilato de metila, a mistura de reação alimentada ao catalisador consistiria, no geral, de propionato de metila,

metanol, formaldeído e de água.

Os catalisadores adequados que foram usados incluem catalisadores de sílica aditivados por metal alcalino, especialmente aditivado por cézio. Foi observado que certos catalisadores de sílica aditivados por cézio, isto é, aqueles com base nos géis de sílica, tem uma vida de serviço inaceitável, visto que perdem sua atividade e sua seletividade em um tempo relativamente curto. Esta perda de atividade pode ser atribuída a dois fatores.

Em primeiro lugar, o composto de metal alcalino utilizado pode apresentar volatilidade apreciável sob as condições de reação utilizadas e, desta maneira, pode haver uma perda de atividade através da perda de metal alcalino. Como descrito na US 4 990 662, isto pode ser superado pela incorporação de um composto de metal alcalino adequado na corrente de gás do processo de modo que o composto de metal alcalino seja depositado no catalisador durante a operação para compensar quanto a qualquer perda de composto de metal alcalino através da volatilização.

Em segundo lugar, como pode ser deduzido da US 4 942 258, acredita-se que para o metal alcalino ser ativo, o suporte deve ter uma certa área de superfície mínima. A área requerida é dependente da quantidade de metal alcalino no catalisador: desta maneira, pode ser deduzido que existe uma área de superfície mínima requerida por unidade de metal alcalino. Durante a operação, existe uma tendência para a sílica suportar a perda de área de superfície. Desta maneira, sob as condições de reação, existe o risco de hidrólise da sílica, não apenas pela água produzida pela reação, mas também pela água presente na mistura de reação, por exemplo, resultando na introdução do formaldeído como formalina. Observamos que a perda de desempenho dos catalisadores de gel de sílica com o tempo, resulta largamente da tal hidrólise que causa uma diminuição na área de superfície do catalisador com o tempo.

Tipicamente, o catalisador contém de 1 a 10 % em peso do metal alcalino. Preferivelmente pelo menos 2 % em peso do metal alcalino é

utilizado de modo que o processo possa ser operado em temperaturas suficientemente baixas cuja perda de metal alcalino através da volatilização possa ser minimizada. A operação em temperaturas baixas tem a vantagem adicional que a razão de deposição de coque, que tende a bloquear os poros da sílica e desse modo reduzir a atividade, é diminuída.

Observamos que a incorporação de certos modificadores, tais como os compostos dos elementos, tais como o boro, alumínio, magnésio, zircônio ou háfnio nos catalisadores, além do metal alcalino, atrasa a taxa de diminuição da área da superfície. Nos catalisadores da invenção, é importante que o modificador seja intimamente dispersado na sílica, em vez de estar simplesmente na forma de partículas misturadas com as partículas de sílica. É provável que os compostos de metal, em qualquer forma que sejam adicionados, se convertam a óxidos ou (particularmente na superfície da sílica) hidróxido antes ou durante a secagem, calcinação ou operação do catalisador e interage na superfície ou na carga da estrutura de sílica naquela forma. Além disso, é importante que a quantidade de modificador esteja dentro de certos limites: se existe muito pouco modificador, nenhuma vantagem significativa aparece, enquanto modificador demais for utilizado, a seletividade do catalisador pode ser adversamente afetada. No geral, a quantidade de modificador requerida está na faixa de 0,25 a 2 átomos grama do elemento modificador por 100 moles de sílica.

A US 4 990 662 supracitada indica que as sílicas podem conter materiais tais como o alumínio, zircônio, titânio e ferro como impurezas traço. A referência, entretanto, indica que catalisadores melhorados são obtidos se tais impurezas são removidas pela extração ácida, para dar um traço de teor de impureza abaixo de 100 ppm.

A EP 0 265 964 divulga o uso de catalisadores suportados de sílica que contém antimônio bem como o metal alcalino. A descrição indica que o teor de alumina é desejavelmente menor do que 500 ppm. Um exemplo

comparativo, isento de antimônio, divulga o uso de uma composição contendo 950 ppm de alumina. Isto corresponde a 0,11 átomos grama de alumínio por 100 moles de sílica.

5 A US 3 933 888 divulga a produção de metacrilato de metila pela reação acima usando-se um catalisador formado pela calcinação de uma sílica pirogênica com uma base, tal como um composto de cézio e indica que a sílica pirogênica pode ser misturada com 1 a 10 % em peso de bióxido de zircônio pirogênico. Aquela referência também divulga o uso de um catalisador fabricado a partir de uma composição contendo cézio como o
10 metal alcalino e uma quantidade pequena de bórax. A quantidade de boro, entretanto, é de cerca de 0,04 átomos grama por 100 moles de sílica e deste modo é muito pequena para ter qualquer efeito de estabilização significativa. A DE 2 349 054 C que é nominalmente equivalente a US 3 933 888 exemplifica catalisadores que contém bióxido de zircônio ou háfnia em
15 mistura com a sílica: os resultado cotados indicam que os catalisadores contendo bióxido de zircônio ou háfnia dão um rendimento inferior com base na quantidade de formaldeído utilizada.

Yoo divulga em “Applied Catalysis”, 102, (1993) páginas 215 a 232 catalisadores de cézio suportados em sílica aditivada com diversos
20 modificadores. Embora o bismuto pareceu ser um bom aditivador, os catalisadores aditivados com lantânio, chumbo ou tálio dão melhoras de período curto. Entretanto, altos níveis de lantânio deram produtos de baixa seletividade enquanto os baixos níveis de lantânio deram catalisadores que sinterizaram muito mais rápido do que os catalisadores aditivados por
25 bismuto. Os aditivos eficazes foram todos os metais pesados altamente tóxicos com a volatilidade apreciável: estas considerações impedem seu uso como componentes de catalisadores.

A US 3 933 888 indica que foi importante usar uma sílica pirogênica e mostrou que outros tipos de sílicas foram inadequadas. As

sílicas pirogênicas ditas serem adequadas são aquelas que tem uma área de superfície total na faixa de 150 a 300 m²/g, um volume de poro total de 3 a 15 cm³/g e uma distribuição de tamanho de poro especificada em que pelo menos 50 % do teor de poro está na forma de poros de diâmetro acima de 10000 Å (1000 nm) e pelo menos 30 % na forma de poros de diâmetro abaixo de 1000 Å (100 nm). Ao contrário, na presente invenção, as sílicas que podem ser utilizadas são preferivelmente sílicas porosas de alta área de superfície, tais como géis de sílica, os géis de sílica precipitados e as sílicas pirogênicas aglomeradas.

Consequentemente, a presente invenção fornece um catalisador que compreende uma sílica porosa de alta área de superfície que contém de 1 a 10 % em peso de um metal alcalino (expresso como metal), em que o catalisador contém um composto de pelo menos um elemento modificador selecionado do boro, magnésio, alumínio, zircônio e háfnio em tal quantidade que o catalisador contenha um total de 0,25 a 2 átomos grama do dito elemento modificador por 100 moles de sílica, o dito composto de elemento modificador sendo dispersado nos poros da dita sílica.

A sílica utilizada na invenção tem, preferivelmente, uma área de superfície de pelo menos 50 m²g⁻¹. A área de superfície pode ser medida por processos bem conhecidos, um processo preferido sendo um processo de absorção de nitrogênio BET padrão. Preferivelmente, a carga da área de superfície da sílica está presente nos poros de diâmetro na faixa de 5 a 150 nm. Preferivelmente, a carga do volume de poro da sílica é fornecida pelos poros de diâmetro na faixa de 5 a 150 nm. Por “a carga” de seu volume de poro ou área de superfície é fornecido pelos poros de diâmetro na faixa de 5 a 150 nm, entendemos que pelo menos 50 % do volume de poro ou da área de superfície é fornecido por poros deste diâmetro e mais preferivelmente pelo menos 70 %.

Os metais alcalinos preferidos são potássio, rubídio ou

especialmente céσιο. O teor de metal alcalino está preferivelmente na faixa de 3 a 8 % em peso (expresso como metal).

Os géis de sílica são preferidos embora as sílicas pirogênicas adequadas também possam ser usadas.

5 Os elementos modificadores preferidos são zircônio, alumínio ou boro.

A invenção também fornece um processo para a fabricação de ácidos etilenicamente insaturados ou ésteres dos mesmos, particularmente ácido metacrílico ou metacrilatos de alquila, pela reação de um ácido
10 alcanóico ou éster de um ácido alcanóico da fórmula $R'-CH_2-COOR$, onde R e R' são cada um, independentemente hidrogênio ou um grupo alquila, especialmente um grupo alquila inferior que contém, por exemplo, de 1 a 4 átomos de carbono, com formaldeído na presença de um catalisador como mencionado acima.

15 O processo é particularmente adequado para a fabricação do ácido metacrílico ou especialmente metacrilato de metila, em cujos casos o ácido ou o éster alcanóico é o ácido propiônico ou o propionato de metila, respectivamente.

As misturas de elementos modificadores podem ser usadas,
20 por exemplo, alumínio e zircônio ou magnésio e zircônio. A quantidade total do elemento modificador no catalisador está preferivelmente na faixa de 0,25 a 1,5 átomos grama por 100 moles de sílica. Muito pouco elemento modificador, no geral, resulta na estabilização inadequada do suporte de sílica, levando a uma perda de atividade através da perda de área de
25 superfície, enquanto muito elemento modificador, frequentemente, leva a uma diminuição na seletividade do catalisador.

Os catalisadores podem ser fabricados pela impregnação das partículas de sílica das dimensões físicas requeridas do catalisador com uma solução de compostos adequados, por exemplo, sais do elemento modificador

em um solvente adequado, seguido pela secagem. O procedimento de impregnação e de secagem podem ser repetidos mais do que uma vez a fim de se alcançar a carga de aditivo desejado. Como isto parece ser uma competição entre o modificador e o metal alcalino pelos locais ativos na sílica, pode ser desejável para o modificador ser incorporado antes do metal alcalino. Observamos que impregnações múltiplas com soluções aquosas tendem a reduzir a força das partículas de catalisador se as partículas forem totalmente secadas entre as impregnações e são, por este motivo, preferíveis, nesses casos, para permitir que alguma umidade fique retida no catalisador entre as impregnações sucessivas. Quando se usa soluções não aquosas, pode ser preferível introduzir o primeiro modificador por uma ou mais impregnações com uma solução não aquosa adequada, por exemplo, uma solução de um alcóxido ou acetato do metal modificador em etanol, seguido pela secagem e então o metal alcalino pode ser incorporado por um procedimento similar usando-se uma solução de um composto de metal alcalino adequado. Quando as soluções aquosas são utilizadas, é preferível realizar a impregnação usando-se uma solução aquosa de, por exemplo, nitratos ou acetatos do metal modificador e do cério de concentração suficiente cujo carregamento desejado de modificador de cério seja realizado em uma etapa simples, seguido pela secagem.

Os elementos modificadores podem ser introduzidos nas partículas de sílica como sais solúveis, mas acreditamos que o(s) elemento(s) modificador(es) está(ão) presente(s) na sílica na forma de óxidos e/ou hidróxidos (especialmente na superfície da sílica) que são formados pela troca de íon durante a impregnação, secagem, calcinação ou uso catalítico do catalisador. Alternativamente, o modificador pode ser incorporado na composição pela co-transformação em gel ou co-precipitação de um composto do elemento modificador com a sílica ou pela hidrólise de uma mistura do haleto do elemento modificador com um haleto de silício. Os

processos de preparar os óxidos mistos de sílica e de bióxido de zircônio pelo processamento de sol gel são descritos por Bosman *et al* em J Catalysis Volume 148 (1994) página 660 e por Monros *et al* em J Materials Science Volume 28, (1993), página 5832. A aditivação das esferas de sílica com boro durante a formação de gel a partir do ortossilicato de tetraetila (TEOS) é descrito por Jubb e Bowen em J Material Science, volume 22, (1987), páginas de 1963 a 1970. Os processos de preparação das sílicas porosas são descritas em Iler R K, The Chemistry of Silica, (Wiley, Nova York, 1979) e Brinker C J & Scherer G W “Sol-Gel Science” publicado por Academic Press (1990). Desta maneira, os processos de preparar as sílicas adequadas são conhecidos na técnica.

Os catalisadores são então, preferivelmente, calcinados em ar, em uma temperatura na faixa de 300 a 600° C, particularmente de 400 a 500° C, embora tenhamos observado que isto pode não ser sempre necessário.

Os catalisadores serão normalmente usados na forma de um leito fixo e assim, é desejável que a composição seja formada em unidades formadas, por exemplo, esferas, grânulos, grãos, agregados ou extrudados, que tenham, tipicamente, dimensões máximas e mínimas na faixa de 1 a 10 mm. Quando uma técnica de impregnação é utilizada, a sílica pode ser formada antes da impregnação. Alternativamente, a composição pode ser, desta maneira, formada em qualquer estágio adequado na produção do catalisador. Os catalisadores também são eficazes em outras formas, por exemplo, pós ou pequenas gotas e podem ser usados nesta forma.

O ácido ou o éster alcanóico deste e o formaldeído podem ser alimentados, independentemente ou após a mistura anterior, ao reator que contém o catalisador em razões molares de ácido ou de éster para o formaldeído de 20:1 a 1:20 em uma temperatura de 250 a 400° C com um tempo de residência de 1 a 100 segundos em uma pressão de 1 a 10 bar. Água pode estar presente em até 60 % em peso da mistura de reação, embora seja

preferivelmente minimizada devido a seu efeito negativo tanto na deterioração do catalisador quanto na hidrólise dos ésteres para os ácidos. O formaldeído pode ser adicionado a partir de qualquer fonte adequada. Estes incluem, mas não estão limitados às soluções aquosas de formaldeído, formaldeído anidro derivado de um procedimento de secagem do formaldeído, trioxano, diéter de metileno glicol e de paraformaldeído. Onde as formas de formaldeído que não são como o formaldeído livre ou fracamente complexado são usadas, o formaldeído formará, *in situ*, no reator de síntese ou em um reator separado anterior ao reator de síntese. Desta maneira, por exemplo, a trioxana pode ser decomposta por um material inerte ou em um tubo vazio em temperaturas de mais de 350° C ou em um catalisador ácido em mais de 100° C. Como um segundo exemplo, metilal pode ser decomposta pela reação com água para formar o formaldeído e o metanol ou sem água para formar o éter dimetílico e o formaldeído. Isto pode ser realizado dentro do reator ou em um reator separado que contenha o catalisador tal como um catalisador ácido heterogêneo. Neste caso é vantajoso alimentar o ácido alcanóico ou o éster deste separadamente ao reator de síntese para impedir sua decomposição pelo catalisador ácido.

Quando o produto desejado é um éster insaturado fabricado pela reação de um éster de um ácido alcanóico com formaldeído, o álcool correspondente ao éster também pode ser alimentado ao reator com ou separadamente dos outros componentes. O álcool, entre outros efeitos, reduz a quantidade de ácidos que deixam o reator. Não é necessário que o álcool seja adicionado no início do reator e pode ser, por exemplo, adicionado na metade ou próximo do final, a fim de realizar a conversão dos ácidos, tal como o ácido propiônico, ácido metacrílico para seus respectivos ésteres sem depreciar a atividade do catalisador.

Outros aditivos podem ser adicionados como diluentes inertes para reduzir a intensidade da reação ou para controlar a evolução do

catalisador como um resultado da reação. Os modificadores de reação também podem ser adicionados, para, por exemplo, mudar a razão de colocado no catalisador. Desta maneira, por exemplo, os agentes oxidantes, tais como o oxigênio podem ser adicionados em níveis baixos para reduzir a taxa de formação de coque. Os aditivos também podem ser incluídos para auxiliar as separações, por exemplo, pela mudança da composição de um azeótropo. Enquanto os tais componentes para alcançar o efeito posterior, pode ser vantajosamente adicionado depois do reator, em algumas circunstância pode ser vantajoso incluir o aditivo no reator.

A fim de minimizar a perda de metal alcalino através da volatilização, metal alcalino, em uma forma adequada, por exemplo, um sal volátil, pode ser continua ou intermitentemente alimentado ao reator.

A invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos.

EXEMPLOS DE 1 A 4

Nestes exemplos a sílica utilizada foi um gel de sílica na forma de esferas de diâmetro na faixa de 2 a 4 mm que tem uma pureza acima de 99 %, uma área de superfície total de cerca de 300 a 350 m²/g e um volume de por de 1,04 cm³/g com 76 % do volume de poro fornecido por poros que têm um diâmetro na faixa de 7 a 23 nm.

Uma série de catalisadores foi preparada usando-se modificadores diferentes impregnando-se a sílica com uma solução aquosa de nitrato de zircônio, drenando e secando em um evaporador rotativo e depois em um forno a ar a 120° C por 2 horas. O procedimento de impregnação e de secagem foi repetido, se necessário, para se obter o teor desejado de modificador. Césio foi então incorporado por um procedimento similar usando-se uma solução aquosa de carbonato de césio, para dar um teor de césio de cerca de 4 % em peso (expressado como metal). Os catalisadores foram então calcinados ao ar a 450° C por 3 horas.

A perda da área de superfície pela hidrólise com tempo foi

determinado por um teste acelerado em que nitrogênio, contendo cerca de 40 % em volume de água, foi passado em uma razão de 3 litros/hora por uma amostra de 1 g do catalisador a 350° C. Periodicamente a área de superfície das amostras foi determinada por uma técnica de adsorção de nitrogênio depois da purgação com nitrogênio seco. Os resultados são mostrados na seguinte tabela.

Exemplo	Teor de Zr (átomos grama por 100 moles de sílica)	Área de superfície (m ² /g) após teste durante (dias)					
		0	2	5	9	12	18
1 (comp.)	nenhum	307	134	122	102	100	88
2	0,5	316	189	155	-	1010	104*
3	1,2	302	208	192	187	183	172
4 (comp.)	2.5	307	240	221	-	200	197*

O desempenho catalítico das amostras de catalisador foi determinado em um micro reator de pressão atmosférica carregado com aproximadamente 3 g de catalisador triturado em partículas de 1 mm de tamanho. Antes do uso, o catalisador foi secado a 300° C em uma corrente de nitrogênio de 100 ml/min durante um período de 30 minutos. Os catalisadores foram iniciados a 300° C e alimentados com uma mistura de propionato de metila, metanol e formalina. A formalina tem uma razão em peso de formaldeído : água : metanol de 0,35:0,50:0,15 e as proporções de propionato de metila, metanol e formalina foram tais que as proporções molares totais de propionato de metila, metanol e formalina foram 1:1,45:0,187. Os reagentes foram passados através do catalisador em uma tal razão que o tempo de contato foi inicial e aproximadamente de 5 segundos. Após a alimentação ser estabilizada (aproximadamente 30 minutos), a temperatura do catalisador foi elevada a 350° C e deixada estabilizar durante a noite. Depois de aproximadamente 16 horas de operação, os catalisadores foram testados quanto a atividade e seletividade pela variação da razão de fluxo do gás de alimentação. Os resultados são mostrados na seguinte tabela.

Exemplo	Teor de Zr^{*}	Metacrilato de metila mais ácido metacrílico - % de rendimento (Y) ou % de seletividade (S) em tempo de residência de T (segundos)															
		T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S	
1 (comp)	nenhum	1,3	5	94	2,6	8	94	5,5	10	94	8,2	11	92	15,9	12	89	
		1,0	4	93	2,0	7	96	5,0	10	93	8,0	11	93	15,0	12	90	
		1,2	4	92	2,4	5	94	4,8	9	97	7,0	10	97	13,6	12	95	
		1,2	3	93	2,2	5	92	4,6	8	90	6,5	10	92	15,6	11	88	
4 (comp.)	2,5																

* átomos grama por 100 moles de sílica.

É visto que o zircônio deu uma melhora significativa na demora da perda da área de superfície e uma melhora significativa na seletividade nos tempos de residência por mais tempo, exceto quando uma quantidade relativamente grande de zircônio for utilizada. O efeito na seletividade também é demonstrado pela seguinte tabela que mostra o rendimento de componentes "pesados", isto é, produtos indesejáveis.

Exemplo	Teor de Zr*	Rendimentos pesados (%) em tempo de residência de segundos.				
		2	3	6	9	10
1 (comp)	Nenhum	4	4	7	7	12
2	0,5	1	2	4	5	6
3	1,2	1	1	2	3	4
4 (comp.)	2,5	2	3	4	6	8

* átomos grama por 100 moles de sílica.

EXEMPLOS DE 5 A 7

Os catalisadores foram fabricados e testados como nos Exemplos de 1 a 4, mas usando-se nitrato de alumínio no lugar de nitrato de zircônio. Os resultados são mostrados nas seguintes tabelas.

Exemplo	Teor de Al (átomos grama por 100 moles de sílica)	Área de superfície (m ² /g) após teste durante (dias)					
		0	2	5	9	12	18
1 (comp.)	nenhum	307	134	122	102	100	88
5	0,4	313	220	192	-	160	154*
6	0,7	325	180	-	161**	-	123***
7 (comp.)	2,2	322	288	296	288	283	275

* 19 dias, ** 7 dias, *** 17 dias

Exemplo	Teor de Al*	Metacrilato de metila mais ácido metacrílico - % rendimento (Y) ou % seletividade (S) no tempo de resistência de T segundos								
		T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S
1 (comp.)	nenhum	2,6	8	94	5,5	10	94	8,2	11	92
5	0,4	2,4	3	93	4,8	10	94	7,5	12	94
7 (comp.)	2,0	3,0	2	73	6,3	3	75	9,7	4	76

* átomos grama por 100 moles de sílica.

Isto ilustra que o alumínio é eficaz como um modificador para aumentar a estabilidade da sílica, mas o uso de quantidades excessivas têm

um efeito adverso na atividade e seletividade.

EXEMPLO 8

O Exemplo 2 foi repetido, mas usando-se óxido de boro dissolvido na solução de carbonato de cézio no lugar de nitrato de zircônio para dar um catalisador que contenha 0,8 átomos grama de boro por 100 moles de sílica. A área de superfície foi de 172 m²/g após 6 dias de teste e depois disto diminuiu lentamente, tendo um valor de 157 m²/g após 22 dias de teste. Na atividade de teste, em um tempo de contato de 3,8 segundos, o rendimento foi de 7 % e a seletividade foi de 95 %. E um tempo de contato de 6,2 segundos, o rendimento foi de 9 % e a seletividade foi de 95 %.

EXEMPLO 9

O Exemplo 2 foi repetido, mas usando-se uma mistura de nitrato de alumínio e oxinitrato de háfnio no lugar de nitrato de zircônio para dar um catalisador que contenha 0,2 átomos grama de alumínio e 0,3 átomos grama de háfnio por 100 moles de sílica. Na atividade de teste, em um tempo de contato de 3,0 segundos, o rendimento foi de 7 % e a seletividade foi de 94 %. E um tempo de contato de 6,7 segundos, o rendimento foi de 10 % e a seletividade foi de 94 %.

EXEMPLOS DE 10 A 13 (COMPARATIVO)

Os catalisadores foram fabricados pelo procedimento do Exemplo 1 usando-se bióxido de zircônio de 1 mm de tamanho de partícula no lugar de gel de sílica como o suporte. Os catalisadores foram fabricados com teores nominais de cézio que variam de 2 a 8 % em peso. Os resultados e as áreas de superfície dos catalisadores são mostrados na seguinte tabela.

Ex.	CS (%)	Área superficial (m ² /g)	Metacrilato de metila + ácido metacrílico - % rendimento (Y) ou % seletividade (S) no tempo de residência de T segundos					
			T	Y	S	T	Y	S
10	2	93	2,3	6	49	4,7	6	44
11	4	90	2,4	4	38	5,0	4	23
12	6	74	2,5	4	29	5,4	3	15
13	8	73	2,1	2	27	4,4	3	16

Os rendimentos muito inferiores e as seletividades demonstram que o bióxido de zircônio aditivado por cézio não é um catalisador adequado.

EXEMPLOS 14 a 16

- 5 Uma série de catalisadores foi fabricada pelo procedimento do Exemplo 2, mas usando-se uma mistura de nitrato de zircônio e nitrato de alumínio. Os resultados de hidrólise acelerada e do teste de atividade são mostradas nas seguintes tabelas.

Ex.	Modificador*		Área de superfície S (m ² /g) após teste durante D dias											
	Al	Zr	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S
3	0,0	1,2	0	302	2	208	5	192	9	187	12	183	18	172
14	0,2	0,3	0	301			6	190	9	183	14	163	19	149
15	0,2	0,7	0	285	4	166	7	154	10	143	16	128	21	116
16	0,2	1,0	0	308	2	234	5	215			12	190	19	194

* átomos g de elemento modificador por 100 moles de sílica.

Ex.	Modificador*	Metacrilato de metila mais ácido metacrílico - % rendimento (Y) ou % seletividade (S) no tempo de residência de T segundos									
		Al	Zr	T	Y	S	T	Y	S	T	Y
3	0,0	1,2	2,0	5	96				6,6	10	95
14	0,2	0,3	2,5	8	96	3,7	10	95			
15	0,2	0,7	2,6	10	95	3,8	12	94			
16	0,2	1,2	2,1	5	90	4,4	9	91			

* átomos g por 100 moles de sílica.

EXEMPLOS 17 E 18

Para ilustrar que o zircônio tem um efeito de estabilização na área de superfície na sílica pirogênica aglomerada, pelotes de 3,5 mm de diâmetro e 4 mm de comprimento foram fabricados pela impregnação de sílica pirogênica que tem uma pureza de mais de 99 %, uma área de superfície total de cerca de 200 m²/g e um volume de poro de 0,8 cm³/g com carbonato de cério e nitrato de zircônio para dar catalisadores contendo cerca de 4 % em peso de cério. O teste da área de superfície foi realizado como nos Exemplos de 1 a 4.

Exemplo	Teor de Zr*	Área de superfície (m ² /g) após teste durante (dias)						
		0	2	5	12	16	19	23
17 (comp.)	nenhum	148	91	85	70	70	67	64
18	0,7	186	152	151	144	150	144	146

* átomos g por 100 moles de sílica.

EXEMPLOS DE 19 A 23

O Exemplo 18 foi repetido usando-se uma sílica pirogênica de área de superfície total de cerca de 300 m²/g e volume de poro de 0,81 cm³/g para produzir catalisadores que contenham várias quantidades de zircônio e cerca de 4 % em peso de cério. O teste da área de superfície e da atividade foi realizado como nos Exemplos de 1 a 4.

Exemplo	Teor de Zr*	Área de superfície (m ² /g) após teste durante (dias)							
		0	4	7	11	14	18	21	
19	0,5	240	153	153	132	139	-	136	
20	0,7	249	169	161	167	149	155	-	
21	0,8	246	187	180	180	172	172	175	
22	1,0	251	195	171	185	175	176	182	

* átomos g por 100 moles de sílica.

Exemplo	Teor de Zr*	Metacrilato de metila mais ácido metacrílico - % rendimento (Y) ou % seletividade (S) no tempo de residência de T segundos															
		Metacrilato de metila mais ácido metacrílico - % rendimento (Y) ou % seletividade (S) no tempo de residência de T segundos															
		T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S	
19	0,5	1,0	3	89	2,1	5	90	4,4	8	93	7,1	10	92	15,4	11	89	
20	0,7	1,0	3	88	1,9	5	88	4,2	9	91	7,3	11	91	14,8	13	89	
21	0,8	1,1	2	80	2,3	5	81	4,9	9	82	8,6	11	83	20,3	12	80	
22	1,0	1,0	2	64	2,0	4	65	4,2	5	67	7,3	7	68	13,7	7	65	
23 (comp.)	nenhum	1,2	4	94	2,3	6	93	4,3	8	95	7,0	10	92	13,3	11	90	

EXEMPLOS 24 a 26

O Exemplo 20 foi repetido para dar catalisadores que contêmham 0,07 átomos grama de zircônio por 100 moles de sílica, mas usando-se quantidades diferentes de césio. A atividade dos catalisadores foi

5 avaliada como nos Exemplos de 1 a 4.

Exemplo	Cs (%p)	Metacrilato de metila mais ácido metacrílico - % rendimento (Y) ou % de seletividade (S) no tempo de residência de T segundos											
		T			Y			S			T		
		T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S
24	2	1,2	1	31	2,2	2	38	4,6	3	42	11,1	4	45
25	3	1,1	2	73	2,4	4	77	5,0	7	79	11,3	9	80
20	4	1,0	3	88	1,9	5	88	4,2	9	91	7,3	11	91
26	5	1,1	4	89	2,1	7	93	4,2	9	90	10,3	10	88

EXEMPLOS 27 a 33

Os catalisadores foram preparados no mesmo suporte como nos Exemplos de 1 a 4, mas usando-se um processo diferente de preparação de catalisador, com 4 % em peso de cério e níveis diferentes de zircônio. O suporte foi esmagado e peneirado a uma fração entre 0,5 e 2,0 mm. Nitrato de alumínio, nitrato de zircônio e nitrato de cério foram separadamente dissolvidos em água. As soluções foram misturadas e uma quantidade equivalente a cerca de 1,5 vezes o volume de poro do suporte foi adicionada ao suporte com agitação. Esta foi secada em uma placa quente com agitação contínua. O suporte foi então secado a 100° C ao ar durante 3 horas.

A perda da área de superfície pela hidrólise por tempo foi determinada por um teste acelerado em que o nitrogênio foi borbulhado através da água a 70° C, contendo, desse modo, cerca de 22 % em volume de água na saída e depois passado em uma razão de 60 litro/hora por uma amostra de 10 g de catalisador a 350° C. No começo e no final dos testes a área de superfície das amostras foi determinada por um processo de adsorção de nitrogênio em um porosímetro de nitrogênio Micromeritics ASAP 2405. Os resultados são mostrados na tabela abaixo.

Exemplo	Zr (g.átomos/ 100 g/moles sílica)	Tempo de contato (s)	Rendimento de MMA + MAA	Seletividade de MMA + MAA
27 (comp.)	0,00	273,20	13,10	95
28	0,13	311,20	141,90	54
29	0,26	304,40	189,00	38
30	0,39	303,20	206,90	32
31	0,49	303,90	243,80	20
32	0,66	313,00	228,40	27
33	1,31	311,00	299,0	4

O desempenho catalítico dos catalisadores foi testado em um micro reator pressurizado carregado com aproximadamente 1 g de catalisador. Os catalisadores foram aquecidos a 300° C por 1 hora em um fluxo de nitrogênio antes da corrente que contém os reagentes ser introduzida em um fluxo de 25 % em volume de uma mistura de composição molar de propionato de metila : formaldeído : metanol : água de 1:1:0,19:0,048 e 75 %

em volume de nitrogênio em 4 bar absoluto, tal que a pressão parcial total dos orgânicos e da água foi de 1 bar absoluto. O tempo de contato foi ajustado para dar cerca de 10 % de rendimento quando possível. Os desempenhos foram medidos depois de 18 horas na corrente. Os resultados são mostrados na tabela abaixo e mostram que a estabilidade do catalisador com respeito à sinterização hidrotérmica aumenta continuamente com o teor de zircônio. O desempenho do catalisador é razoavelmente estável até cerca de 0,5 átomos grama de zircônio por 100 moles grama de sílica e declina depois disso. Estes resultados indicam um ótimo desempenho que combina estes dois efeitos de 0,35 a 0,5 átomos grama de zircônio por 100 moles grama de sílica . A comparação com os exemplos de 2 a 4 mostra que o nível ótimo é dependente do processo da preparação de catalisador.

Exemplo	Zr (g.átomos/ 100 g/moles sílica)	Tempo de contato (s)	Rendimento de MMA + MAA	Seletividade de MMA + MAA
27 (comp.)	0,00	1,83	10,30	94,06
28	0,13	1,54	10,03	93,36
29	0,26	2,63	12,86	93,81
30	0,39	1,64	7,45	93,79
31	0,49	3,02	10,00	94,14
32	0,66	2,16	10,78	89,84
33	1,31	38,82	3,20	75,84

EXEMPLOS 34 a 38

Os catalisadores foram preparados em pó de bióxido de zircônio cristalino (área de superfície de $38 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ao qual o nitrato de cézio foi adicionado pelo processo descrito no Exemplo 28. Os catalisadores foram testados quanto a atividade usando-se o processo do exemplo 27. Os resultados são mostrados na tabela abaixo e mostra que o bióxido de zircônio sozinho não é um suporte adequado para a síntese de MMA. O melhor resultado em 2 % em peso de cézio não foi sustentado e depois de 24 horas corte contínuo para 60 % de seletividade. Os níveis de dietil cetona (DEK), um subproduto indesejável da reação, também são muito altos, exceto para a maioria do carregamento favorável de cézio. O DEK é um problema particular em tais níveis porque tem um ponto de ebulição que é muito

próximo àquele de MMA e desse modo não pode ser removido pela destilação.

Exemplo	Cs (%p)	Tempo de contato (s)	Rendimento de MMA + MAA	Seletividade de MMA + MAA	Rend. DEK (% de MMA+MAA)
34	0	10,00	3,09	7,75	32,00
35	2	3,00	9,50	74,80	0,07
36	4	3,00	1,38	2,11	41,00
37	6	52,10	3,04	15,64	27,00
38	8	118,60	1,57	2,65	41,00

EXEMPLOS 39 a 43 (comparativo)

os catalisadores foram preparados misturando-se fisicamente o suporte de sílica pura usado nos Exemplos de 1 a 4 estabelecendo para 0,6 a 1,0 mm de tamanho de rede com porções de pó de bióxido de zircônio usado nos Exemplos de 34 a 38 em várias proporções. O suporte misto foi então impregnado com nitrato de cézio usando-se o processo descrito nos Exemplos de 27 a 33 para dar 4 % em peso de cézio com base no peso de sílica mais bióxido de zircônio. Os resultados do teste catalítico e quanto a estabilidade com respeito à sinterização hidrotérmica usando-se os processos dos Exemplo de 27 a 33 são mostrados na tabela abaixo:

Exemplo	Teor de Zr (át. Grama/ 100 g mol SiO ₂)	Tempo de contato (s)	Rend. de MMA + MAA (%)	Seletiv. de MMA+MMA (%)	Área de superfície no início (m ² /g ⁻¹)	Área de superfície após 14 dias (m ² /g ⁻¹)	Perda fracional da área de superfície no teste (%)
39 (comp.)	0,00	1,83	10,30	94,06	273,2	13,1	95
40 (comp.)	0,11	1,90	10,46	90,78	304,8	128,3	58
41 (comp.)	0,45	1,30	11,11	92,74	298,2	133,3	55
43 (comp.)	2,24	1,30	10,97	91,50	299,3	132,5	56
	4,48	2,40	10,51	93,96	269,4	121,4	55

Os resultados mostram que a presença de zircônio na forma de uma mistura física de bióxido de zircônio com sílica tem alguns efeitos benéficos na perda da área de superfície depois da exposição à água e que efeito não parece depender da quantidade de bióxido de zircônio presente na mistura. O Zircônio nesta forma não é, entretanto tão eficaz quando o Zircônio é incorporado na sílica pela dispersão da solução como demonstrado pelos Exemplo de 29 a 31. Além disso, o rendimento de DEK foi consideravelmente maior usando-se os catalisadores formados a partir de uma mistura de sílica e de zircônia como mostrado na seguinte tabela;

Exemplo	Rend. DEK em MMA + MAA (%)
40 (comp.)	0,15
41 (comp.)	0,3
42 (comp.)	0,2
43 (comp.)	0,14
29	0,02
30	0,02
31	0,01

EXEMPLOS 44 a 48

Os catalisadores foram preparados pelo processo usado no Exemplo 28 exceto que o óxido de boro foi usado em vez do nitrato de zircônio. Os catalisadores foram testados quanto ao desempenho catalítico e estabilidade com respeito à sinterização hidrotérmica usando-se o processo descrito naquele Exemplo e os resultados são mostrados abaixo. O efeito benéfico do boro na sinterização é observado, junto com o impacto adverso no desempenho do catalisador que começa acima de 2 átomo g/100 átomo grama de sílica.

Exemplo	B (átomo g./100 átomo g. SiO ₂)	Tempo de contato (s)	Rend. de MMA + MAA (%)	Seletividade de para MMA + MAA (%)	Área de superfície no início (m ² /g ⁻¹)	Área de superfície após 14 dias (m ² /g ⁻¹)	Perda fracional da área de superfície no teste (%)
27 (comp.)	0,00	1,83	10,30	94,06	273,20	13,10	95,20
44	0,39	1,66	9,50	93,59	311,30	99,60	68,80
45	0,78	5,33	9,97	93,88			
46	1,16	3,02	11,13	94,41			
47	2,00	3,88	11,61	92,05			
48	3,90	5,36	7,48	91,19			

EXEMPLO 49

Um catalisador foi preparado pelo processo no Exemplo 28 mas usando-se 0,39 átomo grama de háfnio em vez de 0,39 átomo grama de zircônio, oxinitrato de háfnio sendo usado em vez de nitrato de zircônio. O catalisador foi testado quanto a estabilidade de com respeito à sinterização hidrotérmica para a atividade catalítica pelo processo usado no Exemplo de 27 a 33. A superfície de área diminuiu de $309 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $125 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ por teste. No tempo de contato de 1,9 segundos o rendimento do metacrilato de metila mais ácido metacrílico foi de 10,33 % e a seletividade foi de 92,5.

10 EXEMPLO 50

Os catalisadores contendo cézio e zircônio foram preparados em um gel de sílica de alta pureza na forma de esferas de diâmetro na faixa de 2 a 4 mm tendo uma pureza de mais de 99 %, uma área de superfície de $127 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pelos processos descritos no Exemplo 28.

15 EXEMPLO 51 a 54

Os catalisadores contendo cézio e zircônio foram preparados em géis de sílica de alta pureza na forma de pós com áreas de superfície como indicado na tabela abaixo.

EXEMPLO 55 A 58

20 Os catalisadores contendo cézio e zircônio foram preparados em um pó de sílica pirogênica com composições como indicado na tabela abaixo.

Exemplo	%/p Cs	átomo g Zr/ 100 átomo g SiO ₂	Área de superfície inicial (m ² g ⁻¹)	Área de superfície após 14 dias (m ² g ⁻¹)	% de perda da área de superfície no teste
50	4	0,39	127,30	105,40	17
51 (comp.)	6	-	281,70	113,20	60
52	6	0,39	271,70	174,30	36
53 (comp.)	6	-	208,00	103,80	50
54	6	0,39	215,20	163,40	24
55 (comp.)	4	0	226,70	76,90	66
56	4	0,30	264,40	132,40	50
57 (comp.)	6	-	225,60	59,10	74
58	6	0,39	209,90	66,20	68

A comparação de amostras sem ou com o zircônio mostra que a melhora na retenção da área de superfície é obtida para todos os suportes examinados.

EXEMPLOS 59 a 63

5 Os catalisadores foram preparados usando-se os sais de acetato em vez de nitrato no mesmo suporte como nos Exemplos de 1 a 4. O suporte foi esmagado e peneirado a uma fração entre 0,5 a 2,0 mm. O hidróxido de alumínio e o hidróxido de cério foram dissolvidos separadamente em ácido acético aquoso a 5 % e a 10 %. Uma solução a 15 %
10 de acetato de zircônio em ácido acético aquoso (da Aldrich) foi usado como aceito. As soluções foram misturadas em uma quantidade equivalente a cerca de 1,5 vezes do volume de poro do suporte foi adicionado ao suporte com agitação. Estas foram secadas em uma placa quente com agitação contínua antes de serem secadas por 2 horas a 110° C. As formulações de catalisador
15 são mostradas na tabela abaixo:

Exemplo	%/p Cs	Zr (átomo g/ 100 átomo g de silício)	Al (átomo g/100 átomo g de silício)
59	5	0,33	0,22
60	5	0,66	0
61	5	0,5	0
62	5	0,3	0,44

Os catalisadores foram testados quanto ao desempenho inicial

e estabilidade hidrotérmica pelo processo descrito nos Exemplos de 1 a 4. Os resultados são mostrados nas duas tabelas abaixo.

Metacrilato de metila mais ácido metacrílico - % rendimento (Y) ou % seletividade (S) no tempo de residência de T segundos																
Exemplo	T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S	T	Y	S	S
59	1,1	5,1	94,8	2,2	7,5	95,7	2,9	8,8	95,4	5,7	11,2	94,3	8,6	12,8	92,0	
60	0,3	5,1	84,6	2,6	7,4	86,3	3,6	9,0	86,6	6,1	10,8	86,5	10,4	11,6	85,8	
61	1,2	5,5	91,1	2,4	8,0	91,5	3,3	9,7	91,4	5,5	11,4	90,5	9,5	12,5	87,4	
62	1,1	5,1	95,0	2,3	7,4	95,3	3,3	9,0	95,1	5,5	10,9	94,4	8,8	12,5	92,5	

Exemplo	Área de superfície após n dias em linha (m ² g ⁻¹)				
	Dias em linha	0	7	14	28
59		309	165	112	99
60		296	167	169	158
61		296	142	119	193
62		309	159	132	128

Desta maneira, estes catalisadores apresentam desempenho catalítico satisfatório e estabilidade intensificada com respeito a sinterização da sílica comparada ao Exemplo 1.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador compreendendo uma sílica porosa de alta área de superfície, a área de superfície da sílica sendo de pelo menos $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, que contém de 1 a 10% em peso de um metal alcalino (expresso como metal),
5 caracterizado pelo fato de que contém um composto de pelo menos um elemento modificador selecionado dentre magnésio, alumínio e/ou zircônio em quantidade tal que o catalisador contenha um total de 0,25 a 2 átomos grama do dito elemento modificador por 100 moles de sílica, o dito composto de elemento modificador sendo dispersado nos poros da dita sílica e em que
10 pelo menos 50% do volume de poro é fornecido pelos poros de diâmetro na faixa de 5 a 150nm.
2. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a sílica porosa de alta área de superfície é um gel de sílica.
3. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
15 pelo fato de que pelo menos 50% da área de superfície total da sílica está presente nos poros de diâmetro na faixa de 5 a 150 nm.
4. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal alcalino é o céσιο.
5. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações
20 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o composto de pelo menos um elemento modificador está presente na forma de pelo menos um óxido e/ou hidróxido do dito pelo menos um elemento modificador.
6. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o elemento modificador compreende
25 zircônio e/ou alumínio.
7. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que contém um total de 0,25 a 1,5 átomos grama do dito elemento modificador por 100 moles de sílica.
8. Processo para preparar um catalisador caracterizado pelo

fato de que compreende misturar entre si partículas de uma sílica porosa de alta área de superfície, a área de superfície da sílica sendo de pelo menos 50 m²g⁻¹, em que pelo menos 50% do volume de poro é fornecido pelos poros de diâmetro na faixa de 5 a 150nm com uma solução de uma mistura de compostos de elementos modificadores selecionados dentre magnésio, alumínio e/ou zircônio, tal que os ditos compostos são impregnados nas ditas partículas em quantidade tal que as partículas contenham um total de 0,25 a 2 átomos grama do dito elemento modificador por 100 moles de sílica; impregnar as ditas partículas com uma solução de um composto de um metal alcalino, tal que as partículas contenham de 1 a 10 % em peso do dito metal alcalino (expresso como metal), a dita impregnação sendo realizada antes, durante ou depois da impregnação com os compostos de elemento modificador; e subsequentemente secar as ditas partículas.

9. Processo para preparar um catalisador caracterizado pelo fato de que compreende misturar entre si partículas de uma sílica porosa de alta área de superfície, a área de superfície da sílica sendo de pelo menos 50 m²g⁻¹, em que pelo menos 50% do volume de poro é fornecido pelos poros de diâmetro na faixa de 5 a 150nm com uma solução de um composto de um elemento modificador selecionado dentre magnésio, alumínio e/ou zircônio, tal que o dito composto é impregnado nas ditas partículas em quantidade tal que as partículas contenham um total de 0,25 a 2 átomos grama do dito elemento modificador por 100 moles de sílica; impregnar as ditas partículas com uma solução de um composto de um metal alcalino, tal que as partículas contenham de 1 a 10% em peso do dito metal alcalino (expresso como metal), a dita impregnação sendo realizada antes, durante ou depois da impregnação com o composto de elemento modificador; e subsequentemente secar as ditas partículas.

10. Processo para preparar um catalisador conforme definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende a co-

transformação em gel ou co-precipitação de um composto do elemento modificador com a sílica, ou a hidrólise de uma mistura do haleto do elemento modificador com um haleto de silício.

5 11. Processo para fabricar ácidos etilenicamente insaturados ou ésteres dos mesmos caracterizado pelo fato de ser pela reação de um ácido alcanóico ou éster de um ácido alcanóico de fórmula $R'-CH_2-COOR$, em que R e R' são cada, independentemente, hidrogênio ou um grupo alquila, com formaldeído na temperatura de 250 a 400°C, na presença de um catalisador conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 8.

10 12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o éster do ácido alcanóico é propionato de metila e é reagido com formaldeído na presença de metanol.

15 13. Processo de acordo com a reivindicação 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que o formaldeído é fornecido na forma de formalina.

14. Processo para fabricar metacrilato de metila, caracterizado pelo fato de que compreende reagir propionato de metila com formaldeído e metanol na temperatura de 250 a 400°C, na presença de um catalisador como definido na reivindicação 1

RESUMO

“CATALISADOR COMPREENDENDO UMA SÍLICA POROSA DE ALTA
ÁREA DE SUPERFÍCIE, E, PROCESSOS PARA PREPARAR UM
CATALISADOR, PARA FABRICAR ÁCIDOS ETILENICAMENTE
5 INSATURADOS OU ÉSTERES DOS MESMOS E PARA FABRICAR
METACRILATO DE METILA”

A produção de ácidos ou ésteres etilenicamente insaturados
pela reação catalítica de um ácido ou éster alcanóico, especialmente
propionato de metila, com formaldeído e um catalisador para este fim, em que
10 o catalisador compreende uma sílica porosa de alta área de superfície que
contém de 1 a 10 % em peso de um metal alcalino, especialmente céσιο
(expresso como metal) e que tenha compostos de pelo menos um elemento
modificador selecionado de boro, magnésio, alumínio, zircônio e háfnio
dispersos nos poros da dita sílica em quantidade tal que o catalisador
15 contenha um total de 0,25 a 2 átomos grama de elemento modificador
primário por 100 moles de sílica..