

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 724**

51 Int. Cl.:
C07C 41/28 (2006.01)
C07C 43/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08849965 .2**
96 Fecha de presentación: **06.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2222625**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE ÉTERES ALFA,BETA INSATURADOS.**

30 Prioridad:
13.11.2007 JP 2007294742

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.01.2012

73 Titular/es:
Showa Denko K.K.
13-9, Shibadaimon 1-chome Minato-ku
Tokyo 105-8518, JP

72 Inventor/es:
OKUMURA, Yoshikuni;
KOUKA, Hiroto y
AOKI, Takanori

74 Agente: **Curell Aguilá, Mireia**

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).

ES 2 372 724 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de éteres alfa,beta insaturados.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a unos procedimientos para la producción de éteres α,β insaturados.

10 **Antecedentes de la invención**

Los éteres α,β insaturados se homopolimerizan o copolimerizan con otros compuestos para proporcionar unas resinas sintéticas, adhesivos y aceites lubricantes así como productos intermedios de agentes medicinales, agroquímicos y productos químicos aromáticos, y por lo tanto, son unos materiales importantes para la industria. Los éteres α,β insaturados se producen generalmente mediante la pirólisis de acetales. Esta reacción de descomposición térmica implica normalmente un catalizador.

El documento de patente 1 da a conocer unos catalizadores utilizados en la reacción pirolítica. Los catalizadores dados a conocer son sulfatos de metales que presentan una tendencia a la ionización más elevada que el hidrógeno, o catalizadores soportados en los que los sulfatos de metal se apoyan en unos vehículos sólidos como el aluminio y el gel de sílice. Los catalizadores soportados dados a conocer específicamente en el documento son el sulfato cálcico y el sulfato de manganeso soportados en un silicato de aluminio o magnesio. Estos catalizadores presentan un rendimiento catalítico relativamente elevado en la conversión del acetal que es el material de partida. Sin embargo, la selectividad para los éteres α,β insaturados es con frecuencia insuficiente. Además, el documento de la patente no informa sobre la vida de los catalizadores.

El documento de patente 2 da a conocer que los sistemas catalizadores que contienen una apatita específica consiguen una actividad catalítica y una selectividad elevada y presentan una vida útil prolongada. Sin embargo, el documento no informa suficientemente sobre la regeneración de los catalizadores o catalizadores convencionales.

Entre tanto, es deseable que en los procesos industriales los catalizadores no requieran un intercambio frecuente para asegurar la productividad. En particular, es deseable que la frecuencia de intercambio sea inferior a una vez por año. En la pirólisis de los acetales, la temperatura de reacción elevada provoca reacciones como la polimerización de los éteres α,β insaturados producidos o acetaldehídos como productos secundarios, y los catalizadores se gastan rápidamente y se deberían reemplazar frecuentemente. Por consiguiente, es necesaria una vida del catalizador prolongada particularmente en la descomposición térmica de los acetales.

Documento de patente 1: JP-B-S41-5376
Documento de patente 2: WO 2007/086496

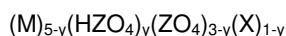
40 **Descripción de la invención**

Un objetivo de la invención consiste en proporcionar unos procedimientos en los que los catalizadores se regeneren y se utilicen durante una vida prolongada y que se produzcan éteres α,β insaturados eficientemente y de forma estable durante un periodo de tiempo prolongado.

En el contexto de la presente invención se ha estudiado en profundidad para conseguir el objetivo mencionado anteriormente. Se ha descubierto que una cantidad traza de un compuesto que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno puede regenerar un catalizador en la pirólisis del acetal en un éter α,β insaturado y que el catalizador puede conseguir una vida útil marcadamente más prolongada. La presente invención se ha completado basándose en este descubrimiento.

La presente invención proporciona:

[1] Un procedimiento para la producción de éteres α,β insaturados, que comprende la pirolización de un acetal en presencia de un catalizador y un compuesto que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno y que se suministra al acetal, en el que el catalizador contiene una apatita representada por la fórmula (1) siguiente:



en la que M es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo constituido por Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn y Cd; Z es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo constituido por P, As y Sb; X es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo constituido por OH, F, Cl, Br, I y At; y $0 \leq y < 1$, y el compuesto que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno es agua y/o un ácido carboxílico.

[2] El procedimiento según el punto [1], en el que la apatita es una apatita de fosfato de calcio.

[3] El procedimiento según uno de los puntos [1] o [2], en el que la concentración de agua en relación con el acetal es de 5 a 5.000 ppm en peso, y la concentración del ácido carboxílico en relación con el acetal es de 5 a 5.000 ppm en peso.

[4] El procedimiento según uno de los puntos [1] a [3], en el que el compuesto que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno es agua.

[5] El procedimiento según el punto [4], en el que la concentración de agua en relación con el acetal es de 5 a 5.000 ppm en peso.

Ventajas de la invención

Según los procedimientos de la invención para la producción de éteres α,β insaturados, los sistemas de catalizadores convencionales se utilizan durante un periodo de tiempo mucho más prolongado mediante la regeneración del catalizador. Como resultado, la frecuencia de intercambio del catalizador se reduce y se mejora la productividad de los éteres α,β insaturados.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa los cambios temporales en la conversión del acetal y la selectividad del éter de vinilo con un tiempo de reacción aumentado en el ejemplo 9.

La figura 2 representa los cambios temporales en la conversión del acetal y la selectividad del éter de vinilo con un tiempo de reacción aumentado en el ejemplo 10.

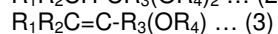
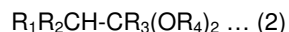
La figura 3 representa los cambios temporales en la conversión del acetal y la selectividad del éter de vinilo con un tiempo de reacción aumentado en el ejemplo 11.

Formas de realización preferidas de la invención

A continuación se describen los procedimientos para la producción de los éteres α,β insaturados según la presente invención.

En el procedimiento para la producción de los éteres α,β insaturados, se piroliza un acetal en presencia de un catalizador y un compuesto que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno. Los acetales utilizados en la presente invención incluyen los derivados de aldehídos y de las cetonas, principalmente, cetales. Los compuestos que presentan por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno son compuestos que presentan por lo menos un enlace X-H (en la que X un átomo altamente electronegativo como O, N ó S) en la molécula.

En el procedimiento de la producción de éteres α,β insaturados un acetal representado por la fórmula (2) siguiente se piroliza en una fase gaseosa en presencia de un catalizador y un compuesto que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno para producir un éter α,β insaturado representado por la fórmula (3) siguiente:



En las fórmulas (2) y (3), R_1 , R_2 y R_3 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenoilo o un grupo arilo; R_4 es un grupo alquilo, un grupo alquenoilo o un grupo arilo; la pluralidad de R_4 en la fórmula (2) puede ser la misma o distinta de cada una.

< Acetales >

Los acetales que son materiales de reacción en la presente invención incluyen acetaldehído dimetilacetal, acetaldehído dietilacetal, acetaldehído di-n-propilacetal, acetaldehído di-n-butilacetal, acetaldehído diisobutilacetal, acetaldehído dibencilacetal, propionaldehído dietilacetal, butiraldehído dietil acetal, 2,2-dimetoxipropano, 2,2-dietoxipropano y 2,2-dibencilopropano.

<Compuestos que presentan por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno>

Los compuestos que presentan por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno son agua y ácidos carboxílicos.

El agua no está particularmente limitada. Para eliminar la influencia de las impurezas, resulta preferido utilizar agua

purificada mediante intercambio de iones o destilada.

Los ácidos carboxílicos están representados por RCOOH, y pueden ser ácidos monocarboxílicos con un grupo carboxilo, ácidos dicarboxílicos con dos grupos carboxílicos, o ácidos tricarboxílicos con tres grupos carboxilo. Los ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido crotonico, ácido benzoico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido ftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutárico y ácido adípico. De estos, el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico y el ácido crotonico son los preferidos. Los ácidos carboxílicos se pueden utilizar separadamente o se pueden utilizar en combinaciones de dos o más tipos.

Los compuestos que presentan por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno se pueden utilizar separadamente o se pueden utilizar en combinaciones de dos o más tipos. Se pueden utilizar diferentes tipos de compuestos que presentan por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno, por ejemplo agua y ácidos carboxílicos en combinación.

Cuando se utiliza agua como compuesto que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno, la concentración de agua en relación con el acetal es generalmente de 5 a 5.000 ppm en peso, y preferentemente de 5 a 1.500 ppm en peso. Si la concentración de agua es inferior a este intervalo, es probable que la vida útil del catalizador no se prolongue. Si la concentración de agua es superior a este intervalo, se producirán más aldehídos como productos secundarios y la selectividad para los éteres α,β insaturados disminuye. Además, es probable que los aldehídos como productos secundarios provoquen descomposición y deterioren el catalizador reduciendo la vida útil del catalizador.

Cuando se utiliza el ácido carboxílico como compuesto que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno, la concentración de ácido carboxílico en relación con el acetal es generalmente de 5 a 5.000 ppm en peso, y preferentemente de 5 a 1.500 ppm en peso. Si la concentración de ácido carboxílico es inferior a este intervalo, es probable que la vida útil del catalizador no se prolongue.

<Catalizadores>

El catalizador que se utiliza en la invención contiene una apatita representada por la fórmula (1) siguiente:



en la que M es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo constituido por Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn y Cd; Z es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo consistente en P, As y Sb; X es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo constituido por OH, F, Cl, Br, I y At; y $0 \leq y < 1$, y el compuesto que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno es agua y/o un ácido carboxílico.

Las apatitas se denominan también minerales de fosfato y presentan una composición general representada por la fórmula (1):

$(M)_{5-y}(HZO_4)_y(ZO_4)_{3-y}(X)_{1-y}$. Las apatitas se refieren a compuestos que pertenecen a los cristales hexagonales $P6_3/m$ o cristales monoclinicos $P2_1/b$. Cuando y en la fórmula general representa 0, los compuestos están representados por $M_5(ZO_4)_3(X)$, denominadas apatitas estequiométricas. Cuando $0 < y < 1$, los compuestos son apatitas no estequiométricas.

Los ejemplos de apatitas incluyen fosfatos ($Z=P$), sales de arsénico ($Z=As$) y antimoniatos ($Z=Sb$), siendo los fosfatos particularmente preferibles.

En las apatitas de fosfato estequiométricas $M_5(PO_4)_3(X)$, X es preferentemente OH, F ó Cl. Los ejemplos específicos incluyen hidroxiapatitas $M_5(PO_4)_3OH$, fluoroapatitas $M_5(PO_4)_3(F)$ y cloroapatitas $M_5(PO_4)_3(Cl)$. Estas hidroxiapatitas, fluorofosfato apatitas y clorofosfato apatitas pueden ser apatitas sin otro componente, o pueden contener OH, F y Cl en una proporción determinada.

Las hidroxiapatitas incluyen sales de magnesio $Mg_5(PO_4)_3(OH)$, sales de calcio $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, sales de estroncio $Sr_5(PO_4)_3(OH)$, sales de bario $Ba_5(PO_4)_3(OH)$, sales de manganeso $Mn_5(PO_4)_3(OH)$ y sales de plomo $Pb_5(PO_4)_3(OH)$. Se pueden utilizar compuestos de estas sales.

Las fluoroapatitas incluyen sales de magnesio $Mg_5(PO_4)_3(F)$, sales de calcio $Ca_5(PO_4)_3(F)$, sales de estroncio $Sr_5(PO_4)_3(F)$, sales de bario $Ba_5(PO_4)_3(F)$, sales de manganeso $Mn_5(PO_4)_3(F)$ y sales de plomo $Pb_5(PO_4)_3(F)$. Se pueden utilizar compuestos de estas sales.

Las cloroapatitas incluyen sales de magnesio $Mg_5(PO_4)_3(Cl)$, sales de calcio $Ca_5(PO_4)_3(Cl)$, sales de estroncio $Sr_5(PO_4)_3(Cl)$, sales de bario $Ba_5(PO_4)_3(Cl)$, sales de manganeso $Mn_5(PO_4)_3(Cl)$ y sales de plomo $Pb_5(PO_4)_3(Cl)$. Se pueden utilizar compuestos de estas sales.

De los catalizadores, los basados en apatita de fosfato de magnesio, apatita de fosfato de calcio, apatita de fosfato de estroncio o apatita de fosfato de bario son los preferidos. En particular, en el procedimiento para la producción de éteres α,β insaturados se utiliza preferentemente apatita de fosfato de calcio.

En la producción de éteres α,β insaturados según la presente invención, la vida útil del catalizador se alarga notablemente mediante la utilización de un catalizador convencional junto con los compuestos que presentan por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno. Por lo tanto, se reduce la frecuencia de intercambio del catalizador y mejora la productividad de los éteres α,β insaturados.

<Éteres α,β insaturados>

Los éteres α,β insaturados producidos en la invención están representados por la fórmula (3) descrita anteriormente. Sus ejemplos incluyen metil viniléter, etil viniléter, n-propil viniléter, n-butil viniléter, isobutil viniléter, becilo viniléter, 2-metoxi-1-propeno, 2-etoxi-1-propeno, 2-propoxi-1-propeno y 2-butoxi-1-propeno.

<Condiciones para la producción de éteres α,β insaturados>

En la producción de éteres α,β insaturados, se puede utilizar un reactor de flujo de fase gaseosa de lecho fijo o fluido. Por ejemplo, se han obtenido resultados satisfactorios utilizando un reactor de flujo de fase gaseosa que está equipado con un lecho fijo formado por una malla de 10-20 partículas catalizadoras. El lecho fijo del reactor puede ser un tubo vertical u horizontal.

En la invención, los compuestos que presentan por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno se pueden proporcionar al acetal mediante un procedimiento sin limitación alguna. Por ejemplo, el acetal y el compuesto que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno se pueden mezclar previamente y suministrarlos conjuntamente al reactor. Alternativamente, el compuesto que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno se puede suministrar a una línea de suministro de acetal. De otra forma alternativa, el compuesto que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno se puede suministrar al reactor a través de una línea de suministro separada de la línea de suministro del acetal. El compuesto que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno se puede suministrar a la reacción en forma de solución en un solvente. Los solventes utilizados en la presente invención pueden ser solventes convencionales siempre que los solventes sean inertes en las condiciones de reacción. Los ejemplos de solventes resulten solventes alifáticos como hexano y heptano; y solventes aromáticos como benceno, tolueno y xileno.

La temperatura en la pirólisis de fase gaseosa del acetal puede variar en función del tipo de acetal o del tiempo de contacto con el catalizador, pero comprendida generalmente en el intervalo de 150 a 400°C, y preferentemente de 200 a 380°C. El límite inferior de temperatura de pirólisis en el intervalo anterior asegura que el equilibrio de la reacción proporcione una conversión de acetal elevada. El límite superior asegura que la pirólisis no incluya sustancialmente reacciones secundarias y que los residuos carbonosos no precipiten. La reacción se puede llevar a cabo de forma continuada aplicando sucesivamente el acetal mientras la temperatura se mantiene dentro del intervalo anterior. En la reacción, resulta preferido que el acetal se precaliente.

La reacción de pirólisis se puede llevar a cabo a una presión atmosférica, a una presión reducida o a una presión aumentada.

El éter α,β insaturado buscado se puede separar del producto de la pirólisis resultante del craqueo catalítico mediante la destilación fraccionada de la mezcla gaseosa liberada por el reactor.

Ejemplos

A continuación se describen las formas de realización preferidas de la presente invención mediante los ejemplos.

La conversión del acetal y la selectividad del éter de vinilo en los ejemplos se definen mediante las ecuaciones siguientes:

$$\text{Conversión de acetal (\%)} = \left[\frac{\text{moles de acetal de reacción}}{\text{moles de acetal suministrados a la reacción}} \right] \times 100$$

$$\text{Selectividad del éter de vinilo (\%)} = \left[\frac{\text{moles del éter de vinilo producidos}}{\text{moles de acetal de reacción}} \right] \times 100$$

Las propiedades se midieron de la forma siguiente.

<Análisis de la concentración de agua en relación con el acetal (procedimiento de Karl Fischer)>

La concentración de agua en relación con el acetal se determinó mediante el procedimiento de Karl Fischer bajo las siguientes condiciones. El límite de detección fue de 2 ppm en peso.

Muestra de medición: 1 ml.

Solución de ánodo: Riedel-de Haen Hydramal-Coulomat AK (para el análisis de cetona)

Solución de cátodo: Riedel-de Haen Hydramal-Coulomat CG-K

<Análisis de la concentración de ácido en relación con el acetal (cromatografía de aniones)>

La concentración de ácido en relación con el acetal se determinó mediante cromatografía de aniones bajo las siguientes condiciones. El límite de detección fue de 2 ppm en peso.

Cromatógrafo: DIONEX DX-500

Columna de separación: Shadex IC SI-90 4E (temperatura ambiente)

Solución de elución: Na_2CO_3 (1,8 mM) + NaHCO_3 (1,7 mM)

Velocidad de flujo: 1,0 ml/min

Cantidad inyectada: 25 μl

Detector: detector de conductividad eléctrica

Supresor: ASRS-ULTRA II (modo de reciclaje)

Ejemplo 1

Preparación del catalizador:

Se moldearon mediante presión 10 g de hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) a 20 MPa durante 5 minutos y las partículas formadas se tamizaron a unos tamaños de entre 0,85 a 1,70 mm de diámetro. Después, las partículas se colocaron en un tubo de calcinación y se calcinaron a 350°C a una presión atmosférica en una atmósfera de nitrógeno durante 3 horas. Las partículas se enfriaron a temperatura ambiente durante 1 hora mientras se mantenía el flujo de nitrógeno. Se obtuvo un catalizador de este modo.

Preparación del material:

Se añadieron 170 g de a 500 ml de acetaldehído dietil acetal en un tamiz molecular 4A (1/16 pulgadas de diámetro del cilindro) y se mantuvieron en contacto durante 12 horas. El acetaldehído dietil acetal deshidratado resultante que pesaba 90 g se separó del tamiz molecular mediante decantación, y se añadieron 0,063 g de ácido acético. Se determinó la concentración de agua y la concentración de ácido acético en la solución de acetaldehído dietil acetal que era de 40 ppm y 700 ppm en peso, respectivamente, en relación con el acetal.

Experimento de reacción:

Se colocó 1 ml del catalizador preparado como se ha descrito anteriormente en un tubo de reacción de acero inoxidable (diámetro: 12,7 mm, longitud: 300 mm). Se añadió la solución de acetaldehído dietil acetal al tubo de reacción a 15 g/h (correspondiente a SV3000/h). La solución se evaporó a 250°C y la reacción se realizó a una temperatura de 360°C a una presión atmosférica.

Después de 6 horas del inicio de la reacción, la solución de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases, confirmando la presencia de etil vinilo éter como un producto principal. La conversión del acetal fue de 86,5% y la selectividad del éter de vinilo fue de 98,6%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Preparación del material:

Se preparó un material de la misma forma que en el ejemplo 1 excepto que se añadió una cantidad de ácido acético de 0,253 g. Se determinó que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en la solución de acetaldehído dietil acetal fue de 40 ppm y 2.808 ppm en peso, respectivamente, en relación con el acetal.

Experimento de reacción:

La reacción se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. Después de 6 horas del inicio de la reacción, la solución de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases, confirmando la presencia de etilviniléter como un producto principal. La conversión del acetal fue de 92,0% y la selectividad del viniléter fue de 99,0%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Preparación del material:

Se preparó un material de la misma forma que en el ejemplo 1 excepto que no se añadió ácido acético. Se determinó que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en la solución de acetaldehído dietil acetal fueron inferiores al límite de detección (inferior a 2 ppm en peso) en relación a acetal.

5 Experimento de reacción:

La reacción se realizó de la misma forma que en el ejemplo 1. Después de 6 horas del inicio de la reacción, la solución de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases, confirmando la presencia de etilviniléter como producto principal. La conversión del acetal fue de 74,5% y la selectividad del vinilo éter fue de 98,5%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

15 Preparación del material:

Se preparó un material de la misma forma que en el ejemplo 1 excepto que se añadieron 0,324 g de agua en lugar de ácido acético. Se determinó que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en la solución de acetaldehído dietil acetal fueron de 3.613 ppm en peso e inferior al límite de detección (inferior a 2 ppm en peso), respectivamente, en relación con el acetal.

20 Experimento de reacción:

La reacción se realizó de la misma forma que en el ejemplo 1. Después de 6 horas del inicio de la reacción, la solución de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases, confirmando la presencia de etilviniléter como producto principal. La conversión del acetal fue de 78,9% y la selectividad del vinilo éter fue de 95,5%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

30 Preparación del material:

Se preparó un material de la misma forma que en el ejemplo 1 excepto que se añadieron 0,117 g de agua junto con 0,063 g de ácido acético. Se determinó que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en la solución de acetaldehído dietil acetal fueron de 1.302 ppm en peso y 700 ppm en peso, respectivamente, en relación con el acetal.

Experimento de reacción:

La reacción se realizó de la misma forma que en el ejemplo 1. Después de 6 horas del inicio de la reacción, la solución de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases, confirmando la presencia de etilviniléter como producto principal. La conversión del acetal fue de 88,0% y la selectividad del vinilo éter fue de 98,2%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

45 Preparación del material:

Se preparó un material de la misma forma que en el ejemplo 4 excepto que se añadieron 0,063 g de ácido acético y 0,324 g de agua. Se determinó que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en la solución de acetaldehído dietil acetal fueron de 3.613 ppm en peso y 700 ppm en peso, respectivamente, en relación con el acetal.

Experimento de reacción:

La reacción se realizó de la misma forma que en el ejemplo 1. Después de 6 horas del inicio de la reacción, la solución de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases, confirmando la presencia de etilviniléter como un producto principal. La conversión del acetal fue de 89,2% y la selectividad del vinilo éter fue de 96,1%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

60 **Ejemplo 6**

Preparación del material:

Se preparó un material de la misma forma que en el ejemplo 4 excepto que se añadieron 0,253 g de ácido acético y 0,117 g de agua. Se determinó que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en la solución de acetaldehído dietil acetal fueron de 1.302 ppm en peso y 2.808 ppm en peso, respectivamente, en relación con el

acetal.

Experimento de reacción:

- 5 La reacción se realizó de la misma forma que en el ejemplo 1. Después de 6 horas del inicio de la reacción, la solución de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases, confirmando la presencia de éter de vinilo de etilo como un producto principal. La conversión del acetal fue de 92,4% y la selectividad del éter de vinilo fue de 96,1%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

10 Tabla 1

	Concentración de agua (ppm en peso)	Concentración de ácido acético (ppm en peso)	Conversión en Acetal (%)	Selectividad de viniléter (%)
Ej. 1	40	700	86,5	98,6
Ej. 2	40	2.808	92,0	99,0
Ej. Comp. 1	Por debajo del límite de detección	Por debajo del límite De detección	74,5	98,5
Ej. 3	3.612	Por debajo del límite De detección	78,9	95,5
Ej. 4	1.302	700	88,0	98,2
Ej. 5	3.613	700	89,2	96,1
Ej. 6	1.302	2.808	92,4	96,1

Ejemplo 7

- 15 Preparación del material:

Se preparó un material de la misma forma que en el ejemplo 1 excepto que se añadieron 0,05 g de ácido fórmico en lugar de ácido acético. Se determinó que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en la solución de acetaldehído dietil acetal fueron de 40 ppm y 550 ppm en peso, respectivamente, en relación con el acetal.

- 20 Experimento de reacción:

- 25 La reacción se realizó de la misma forma que en el ejemplo 1. Después de 6 horas del inicio de la reacción, la solución de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases, confirmando la presencia de etilviniléter como producto principal. La conversión del acetal fue de 82,3% y la selectividad del vinilo éter fue de 98,6%. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 8

- 30 Preparación del material:

- 35 Se preparó un material de la misma forma que en el ejemplo 1 excepto que se añadieron 0,09 g de ácido crotónico en lugar de ácido acético. Se determinó que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en la solución de acetaldehído dietil acetal fueron de 40 ppm en peso y 1.000 ppm en peso, respectivamente, en relación con el acetal.

Experimento de reacción:

- 40 La reacción se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. Después de 6 horas del inicio de la reacción, la solución de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases, confirmando la presencia de etilviniléter como un producto principal. La conversión del acetal fue de 88,9% y la selectividad del éter de vinilo fue de 96,1%. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

45 Tabla 2

	Concentración de agua (ppm en peso)	Concentración de ácido carboxílico (ppm en peso)	Conversión en Acetal (%)	Selectividad de vinil éter (%)
Ej. 7	40	Ácido fórmico 550	82,3	98,6
Ej. 8	40	Ácido crotónico 1.000	88,9	96,1

Ejemplo 9

- 50 Experimento de reacción:

Se colocaron 2 ml del catalizador preparado en el ejemplo 1 en un tubo de reacción de acero inoxidable (diámetro: 12,7 mm, longitud: 300 mm). Se añadió una solución de acetaldehído dietil acetal en el que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron ambas por debajo del límite de detección (inferior a 2 ppm en peso) al tubo de reacción a una velocidad de 11 g/h. La solución se evaporó a una temperatura de 250°C y la reacción se llevó a cabo en un horno eléctrico a una temperatura de 315°C bajo una presión atmosférica (correspondiente a SV1040/h).

La solución de reacción se analizó después de transcurrido un tiempo del inicio de la reacción. Después de 238 horas del inicio de la reacción, la solución de material obtenida se cambió a una solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron a 1.302 ppm y 700 ppm en peso, respectivamente. La solución de reacción se analizó después de transcurrido un tiempo. Los resultados de los análisis de las series de tiempo se muestran en la Tabla 3 y en la figura 1.

La Tabla 3 y la figura 1 demuestran que la conversión de acetal disminuyó gradualmente en el caso de la solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron ambas por debajo del límite de detección (inferior a 2 ppm en peso), mientras que la conversión de acetal aumentó sin mostrar ninguna tendencia a disminuir después de que la solución de material cambió a solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron a 1.302 ppm y 700 ppm en peso, respectivamente. Este resultado indica que la solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron a 1.302 ppm y 700 ppm en peso, respectivamente, regenera el catalizador ampliando la vida media del catalizador y evitando una disminución en el rendimiento del catalizador.

Tabla 3

Concentración de agua (ppm en peso)	Concentración de ácido acético (ppm en peso)	Tiempo de reacción (h)	Conversión en Acetal (%)	Selectividad de viniléter (%)
Por debajo del límite de detección	Por debajo del límite de detección	20	96,7	96,9
		70	95,9	97,3
		93	95,6	97,2
		123	95,7	97,2
		166	95,2	97,2
		238	95,1	97,1
1302	700	267	95,8	97,2
		285	96,8	96,8
		309	97,0	96,5
		333	97,0	96,4

Ejemplo 10

Experimento de reacción:

La reacción se lleva a cabo de la misma forma que en el ejemplo 9 utilizando una solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron ambas por debajo del límite de detección (inferior a 2 ppm en peso). La solución de reacción se analizó después de transcurrido un tiempo. Después de 170 horas del inicio de la reacción, la solución de material cambió a una solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron a 320 ppm en peso y por debajo del límite de detección (inferior a 2 ppm en peso), respectivamente. La solución de reacción se analizó después de transcurrido un tiempo. Los resultados de los análisis de las series de tiempo se muestran en la Tabla 4 y en la figura 2.

La Tabla 4 y la figura 2 demuestran que la conversión de acetal disminuyó gradualmente en el caso de la solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron ambas por debajo del límite de detección (inferior a 2 ppm en peso), mientras que la conversión de acetal aumentó sin mostrar ninguna tendencia a disminuir después de que la solución de material cambió a solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron a 320 ppm en peso y por debajo del límite de detección (inferior a 2 ppm en peso), respectivamente, regenerando el catalizador y aumentando la vida media del catalizador y evitando una disminución en el rendimiento del catalizador.

Tabla 4

Concentración de agua (ppm en peso)	Concentración de ácido acético (ppm en peso)	Tiempo de reacción (h)	Conversión en Acetal (%)	Selectividad de viniléter (%)
Por debajo del límite de detección	Por debajo del límite de detección	24	96,0	97,4
		48	95,1	97,4
		97	94,6	97,4
		146	94,4	97,4
		170	94,3	97,3
320	Por debajo del límite de detección	192	95,2	97,3
		272	96,2	97,2
		310	96,2	97,5

Ejemplo 11

Experimento de reacción:

La reacción se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 9 utilizando una solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron ambas por debajo del límite de detección (inferior a 2 ppm en peso). La solución de reacción se analizó después de transcurrido un tiempo. Después de 145 horas del inicio de la reacción, la solución de material cambió a una solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron a 40 ppm en peso y 250 ppm en peso, respectivamente. La solución de reacción se analizó después de transcurrido un tiempo. Después de 313 horas del inicio de la reacción, el material de la solución cambió a una solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron ambas por debajo del límite de detección (inferior a 2 ppm en peso). Después 361 horas del inicio de la reacción, el material de la solución cambió a una solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron a 40 ppm en peso y por debajo del límite de detección (inferior a 2 ppm en peso), respectivamente. La solución de reacción se analizó después de transcurrido un tiempo. Los resultados de los análisis de las series de tiempo se muestran en la Tabla 5 y en la figura 3.

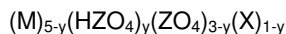
La Tabla 5 y la figura 3 demuestran que la conversión de acetal disminuyó gradualmente en el caso de la solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron ambas por debajo del límite de detección (inferior a 2 ppm en peso), mientras que la conversión de acetal aumentó después de que la solución de material cambió a solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron a 40 ppm en peso y 250 ppm en peso, respectivamente. La conversión de acetal comenzó a disminuir de nuevo después de que el material de la solución cambió a una solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron ambas por debajo del límite de detección (inferior a 2 ppm en peso). Sin embargo, la conversión de acetal dejó de disminuir después de que la solución de material cambiara a una solución de acetaldehído dietil acetal en la que la concentración de agua y la concentración de ácido acético en relación con el acetal se ajustaron a 40 ppm en peso y por debajo del límite de detección (inferior a 2 ppm en peso), respectivamente.

Tabla 5

Concentración de agua (ppm en peso)	Concentración de ácido acético (ppm en peso)	Tiempo de reacción (h)	Conversión en Acetal (%)	Selectividad de viniléter (%)
Por debajo del límite de detección	Por debajo del límite de detección	24	96,9	96,9
		95	95,9	97,4
		145	95,5	97,4
40	250	192	96,8	97,4
		271	96,8	97,2
		288	96,9	97,2
		313	96,8	97,2
Por debajo del límite de detección	Por debajo del límite de detección	361	95,6	97,1
40	Por debajo del límite de detección	433	96,0	97,3
		486	95,8	97,5
		528	96,0	97,5
		604	96,0	97,4

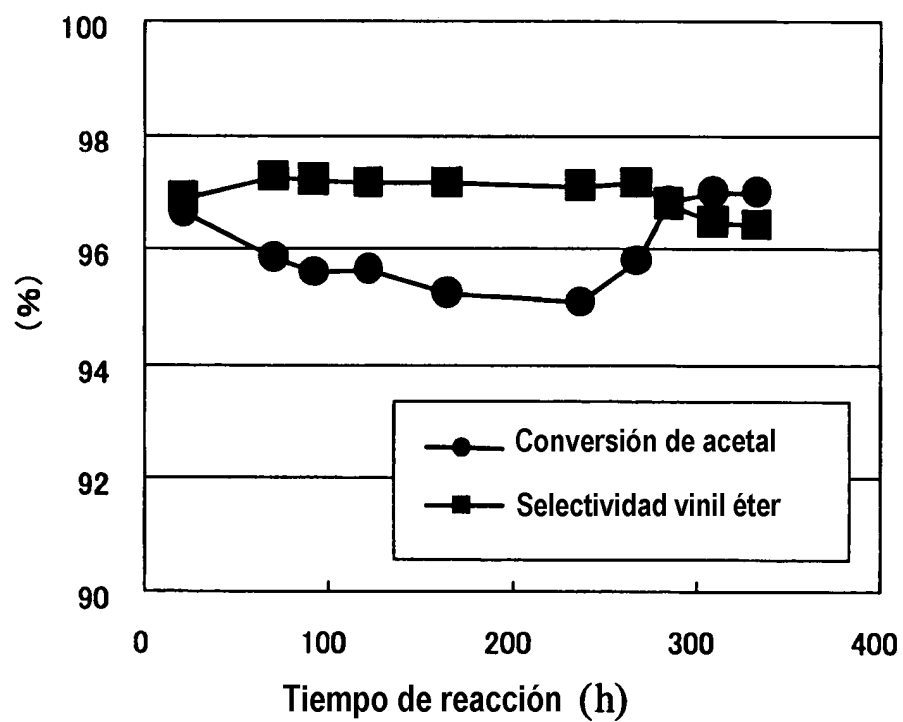
REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de éteres α,β insaturados, que comprende la pirolización de un acetal en presencia de un catalizador y un compuesto, que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno y que se suministra al acetal, en el que el catalizador contiene una apatita representada por la fórmula (1) siguiente:

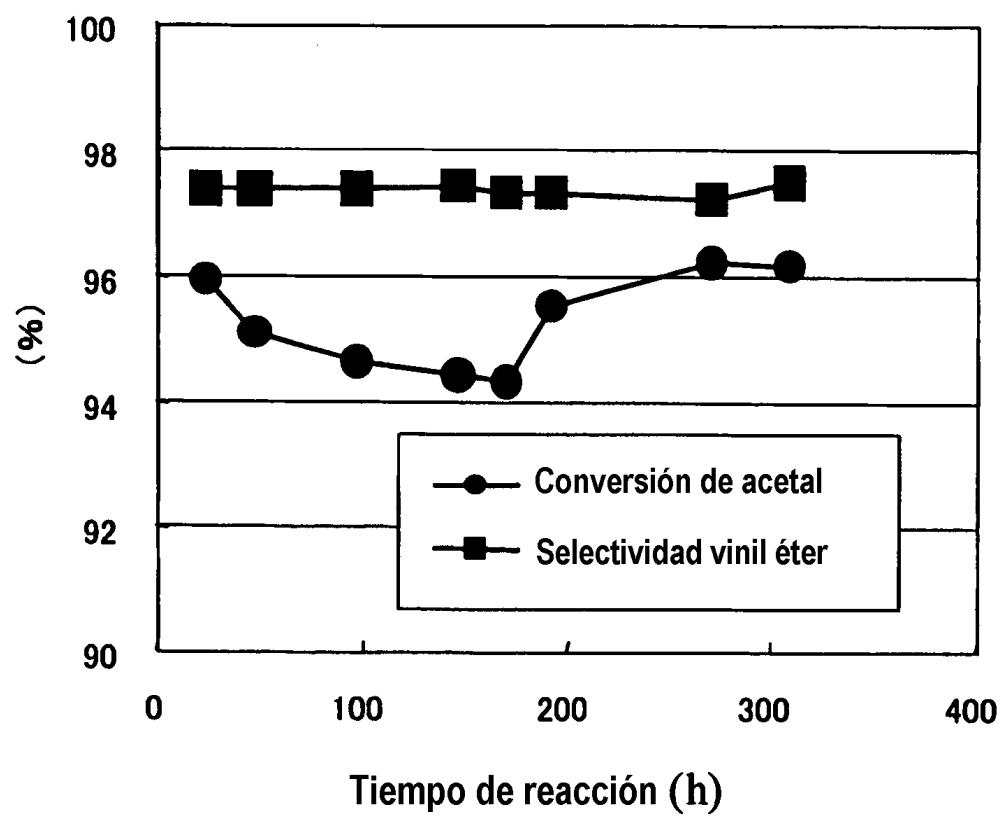


- 10 en la que M es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo constituido por Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn y Cd; Z es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo constituido por P, As y Sb; X es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo constituido por OH, F, Cl, Br, I y At; y $0 \leq y < 1$, y el compuesto que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno es el agua y/o un ácido carboxílico.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la apatita es una apatita de fosfato de calcio.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la concentración de agua en relación con el acetal es de 5 a 5.000 ppm en peso, y la concentración del ácido carboxílico en relación con el acetal es de 5 a 5.000 ppm en peso.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto que presenta por lo menos un átomo de hidrógeno que puede formar un puente de hidrógeno es el agua.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la concentración de agua en relación con el acetal es de 5 a 5.000 ppm en peso.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

