

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 119**

51 Int. Cl.:

C07C 45/38 (2006.01)

C07C 45/75 (2006.01)

C07C 47/22 (2006.01)

C07C 47/06 (2006.01)

C07C 47/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2013 PCT/FR2013/052477**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14068213**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2013 E 13805427 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2912005**

54 Título: **Procedimiento de síntesis directa de aldehídos insaturados a partir de mezclas de alcoholes**

30 Prioridad:

29.10.2012 FR 1260298

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

19.11.2018

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**DUBOIS, JEAN-LUC;
CAPRON, MICKAËL y
DUMEIGNIL, FRANCK**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 690 119 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 síntesis directa de aldehídos insaturados a partir de mezclas de alcoholes

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de síntesis directa de acroleína o de metacroleína a partir de una mezcla de metanol y etanol o propanol.

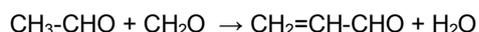
- 5 La acroleína es el nombre habitual que se da al aldehído insaturado de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ denominado propenal, y la metacroleína el dado al compuesto $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$ o 2-metilpropenal.

La acroleína se conoce desde hace mucho tiempo y se utiliza como biocida de amplio espectro; es igualmente un intermediario para la síntesis de diversos productos tales como la D,L-metionina (suplemento para nutrición animal), el ácido acrílico, productos farmacéuticos, fungicidas, perfumes, piridina, picolínicas, aldehído glutárico, etc.

- 10 La metacroleína se conoce igualmente desde hace mucho tiempo y se utiliza esencialmente para la síntesis del ácido metacrílico y del metacrilato de metilo, así como para la síntesis de polímeros y resinas sintéticas.

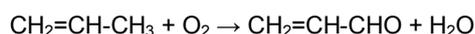
- Los grandes procedimientos industriales de fabricación de la acroleína conocidos hasta hoy día son los desarrollados por la sociedad DEGUSSA en el curso de los años 1940 utilizando como materias primas el acetaldehído y el formol, y el empleado unos 20 años más tarde por diversas sociedades que consiste en oxidar el propileno. Más recientemente, un procedimiento de producción de acroleína por deshidratación de glicerina fue desarrollado por la firma solicitante.

- El procedimiento DEGUSSA, que se describe en la solicitud de patente UK 513,772 depositada el 31 de marzo 1938 con prioridad del 1º de abril 1937 y en el artículo titulado "Synthese und Umwandlungsprodukte des Acroleins" (Síntesis y productos de transformación de la acroleína) en *Angewandte Chemie*, año 62, nº 5, páginas 105-132, aparecido el 7 de marzo 1950, conducido en fase gaseosa con catálisis heterogénea se fundamenta en la reacción de aldolización siguiente:



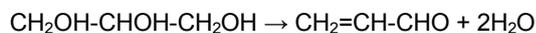
- El artículo *Journal of the American Chemical Society*, 1984, 106, págs. 7427-7431, describe las condiciones de síntesis de un isótopo ^{13}C de la acroleína por la reacción de aldolización del formaldehído con el acetaldehído resultante de la oxidación de etanol (^{13}C).

El segundo procedimiento que se ilustra en las *Techniques de l'Ingenieur*, tratado Génie de los procedimientos J6 100 páginas 1 a 4 ha suplantado industrialmente el procedimiento precedente y se fundamenta en la siguiente reacción de oxidación del propileno:



- 30 dicho procedimiento utiliza como catalizadores óxidos mixtos a base de molibdeno-bismuto y hierro, descritos en "Procédés de Pétrochimie", A. Chauvel, G. Lefebvre et L.Castex, tomo 2. Ediciones Technip, 2ª edición de 1986 páginas 213-219; un procedimiento de este tipo se describe igualmente en la hoja técnica catálisis 34 de la Division Catalyse de la Société Française de Chimie.

- Más recientemente, trabajos importantes fueron realizados por la sociedad solicitante (véase la solicitud de patente WO 2011/083225) para desarrollar otro procedimiento de síntesis a partir de glicerina sometida a una deshidratación según la reacción siguiente:



- Este tipo de procedimiento presenta la ventaja de poder trabajar con una materia prima natural renovable (no fósil) y responder, por lo tanto, a los compromisos de la mayor parte de los países industrializados que apuntan a reducir las emisiones de gases con efecto invernadero con sus efectos medioambientales, pero también para suministrar una solución de producción más duradera.

- La síntesis de la metacroleína utiliza generalmente como materias primas el isobutano, el terciobutanol o el isobuteno que se transforman en metacroleína por oxidación. Existen otros procedimientos de síntesis tales como la oxideshidrogenación del isobutaraldehído o la hidroformilación del metilacetileno o del propadieno. Además, en ciertos casos su coste, el origen fósil de estas materias primas es una desventaja mayor.

Como se ha visto, estos diversos procedimientos presentan inconvenientes.

- Los procedimientos industriales fundamentados en la oxidación de olefinas consumen materias primas fósiles, especialmente extraídos del petróleo, cuyo coste de acceso resulta cada vez más elevado. Además, su disponibilidad está ligada a instalaciones de refinado o de petroquímica de gran envergadura, lo que impone en la práctica una implantación en las proximidades de grandes ubicaciones petroquímicas, lo que implica, por lo tanto, costes de transporte al consumidor final sin contar los riesgos de emisión de productos polucionantes.

Los procedimientos que emplean la reacción de aldolización requieren importantes inversiones en la medida en que si se desea evitar la compra de las materias primas – formol y acetaldehído – que no se almacenan y no se transportan fácilmente, por ejemplo, el formol se puede transportar únicamente en un radio de 400 km alrededor del lugar de producción, y por ello debe ser estabilizado con metanol en solución acuosa – es necesario prever unidades específicas de síntesis de estos productos que se añaden al coste de la unidad de aldolización propiamente dicha. La síntesis del acetaldehído se realiza generalmente mediante la reacción de Wacker de oxidación del etileno y la del formol, por oxidación (u oxideshidrogenación según el sistema catalítico recuperado) del metanol.

Los procedimientos que utilizan la deshidratación de la glicerina son atractivos por la naturaleza renovable de la carga tratada. Sin embargo, presentan ciertas desventajas a distintos niveles. En efecto, el aprovisionamiento de glicerina depende principalmente de las unidades oleoquímicas y/o de biodiesel. La glicerina no es disponible más que en cantidades limitadas, lo que restringe prácticamente el tamaño posible de las unidades de producción de la acroleína y, por lo tanto, su rentabilidad económica. Las calidades de la glicerina más extendidas son las denominadas de glicerina bruta, lo que corresponde lo más frecuentemente a soluciones acuosas de glicerina al 80% en peso, que contienen sales (por ejemplo NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄...), metanol residual cuando se ha obtenido por metanolisis de aceites vegetales, de Materias Orgánicas No Glicerinosas (MONG) y todo tipo de impurezas extraídas de las plantas o grasas animales durante los procesos de producción. Estas impurezas son venenos para los catalizadores y conducen a una desactivación reversible, por formación de coque o irreversible, por ejemplo por deposición de sales. La glicerina refinada es también disponible comercialmente, pero a precios bastante más elevados. A nivel técnico, los catalizadores de deshidratación conocidos hasta el momento se desactivan rápidamente, lo que requiere regeneraciones regulares que implican un sobrecoste de inversión (por ejemplo, un doble o triple de los volúmenes catalíticos). Finalmente, este procedimiento “verde” presenta un inconveniente por el hecho de que la reacción de deshidratación, efectuada en fase gaseosa, globalmente de fuerte consumo de energía, depende del coste de esta energía producida hoy día a partir de combustibles fósiles que tienen también, obligatoriamente, un impacto medioambiental.

Por lo tanto, la firma solicitante ha buscado un procedimiento que palia los inconvenientes precedentes, es decir utilizando materias primas de origen renovable (no fósiles) y limitando así al máximo las inversiones. Es así, que ha descubierto que era posible sintetizar acroleína y metacroleína por vía directa utilizando como carga una mezcla de metanol y etanol (acroleína) o de metanol y propanol (metacroleína), compuestos disponibles a partir de materias primas renovables.

En el documento *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1991, 1760-1761*, una mezcla de metanol y etanol, en presencia de un catalizador de V/TiO₂ se convierte en una mezcla que comprende acroleína, acetaldehído e isobutiraldehído. No hay oxígeno en el medio de reacción y el procedimiento conduce mayoritariamente a la formación de aldehídos saturados tales como el isobutiraldehído.

El ejemplo 32 de la solicitud de patente WO 2005/040392 describe la oxidación de una mezcla de metanol y etanol en presencia de un catalizador con plata, que conduce a una mezcla de acetaldehído y formaldehído, que se convierte a continuación en acroleína en presencia de alúmina. Este ejemplo utiliza una mezcla de reacción cuya composición no se precisa y que requiere adaptar la temperatura de reacción a cada una de las etapas.

La firma solicitante ha descubierto ahora un procedimiento simplificado de síntesis de acroleína a partir de una mezcla de metanol y etanol, en el sentido de que se utiliza por vía directa en presencia de un catalizador sólido de oxidación selectiva y eventualmente de un catalizador sólido de condensación por aldolización.

La firma solicitante ha encontrado igualmente que este procedimiento se aplica a la síntesis de metacroleína a partir de una mezcla de metanol y propanol.

En el sentido de la invención, por vía directa se entiende un procedimiento conducido en un solo conjunto de reacción. Este conjunto de reacción comprende, o bien un reactor único, o bien dos reactores sucesivos, pero en este caso el segundo reactor es alimentado, de preferencia directamente, por el efluente de salida del primer reactor.

La invención tiene por objeto un procedimiento de síntesis directa de aldehídos insaturados de fórmula CH₂=C(R)-CHO en el cual R representa H o CH₃, a partir de una carga que contiene una mezcla de metanol y de un segundo alcohol de fórmula R-CH₂-CH₂OH, el cual consiste en introducir en un solo conjunto de reacción, que comprende un reactor único que opera en fase gaseosa a una temperatura de 200 y 400°C y a una presión comprendida entre 1 y 10 bar absolutos, que contiene un lecho catalítico constituido por un único catalizador de oxidación selectiva, sólido, seleccionado entre los catalizadores a base de molibdeno, o una mezcla física de un catalizador de oxidación selectiva, sólido, a base de molibdeno con un catalizador sólido de condensación por aldolización, una carga que contiene la mezcla de los dos alcoholes con el oxígeno y un gas diluyente no reactivo, de tal manera que la mezcla de alcoholes y el oxígeno representan cada uno, como máximo, 10% del volumen total de la mezcla de reacción, y después, a la salida del conjunto de reacción, en recoger el efluente gaseoso que comprende el aldehído insaturado formado, en presencia del agua coproducida por la reacción.

El procedimiento de la invención consiste, en una primera fase, en sintetizar simultáneamente por oxidación de los alcoholes en contacto del catalizador de oxidación, los dos aldehídos de fórmulas HCHO y R-CH₂-CHO, después, en

una segunda fase, en realizar en contacto con el catalizador de condensación una condensación cruzada de estos dos aldehídos (aldolización) la cual conduce a la formación de un aldol de fórmula $\text{CH}_2\text{OH-C(R)-CHO}$, que por deshidratación catalítica conduce al aldehído insaturado.

- 5 La firma solicitante ha descubierto de manera sorprendente que las dos fases, a saber, las dos reacciones sucesivas de oxidación y de aldolización se pueden efectuar en presencia de un catalizador único, especialmente en presencia de un catalizador de oxidación selectiva a base de molibdeno.

Así, en el procedimiento de la invención se utiliza un catalizador a base de molibdeno de oxidación selectiva de los alcoholes ligeros de la carga y, eventualmente, un catalizador de condensación (aldolización) de los aldehídos formados durante la oxidación.

- 10 Los catalizadores de oxidación selectiva de los alcoholes ligeros son bien conocidos desde hace decenios. Se conocen dos principales procedimientos de oxidación de los alcoholes ligeros i) el procedimiento denominado de la plata en la que la oxidación o más bien la deshidrogenación se conduce a temperatura elevada, aproximadamente 600 a 700°C tal como se describe en el *Catalyst Handbook M.V. Twigg* publicado por Wolfe Publishing Ltd (1989), capítulo 10. *Catalytic Oxidations. Methanol Oxydation*. 10.3.2 páginas 490-499 (1999), e ii) un procedimiento que emplea un catalizador sólido de oxidación de tipo óxido mixto a base de molibdeno, descrito en el mismo artículo en las páginas 499-503, procedimiento que se conduce a una temperatura netamente más baja, entre 300 y 400°C, con catalizadores análogos a los utilizados en el procedimiento FORMOX.
- 15

En el procedimiento de la invención se utiliza un catalizador de oxidación sólido de tipo óxido mixto a base de molibdeno.

- 20 Los catalizadores de oxidación que se pueden utilizar en el procedimiento de invención comprenden el molibdeno y al menos un elemento seleccionado entre P, Si, W, Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Ti, Sb, Ag, As, G, B, Bi, La, Ba, Sb, Te, Ce, Pb seleccionados del grupo constituido por los óxidos mixtos que contienen molibdeno y los heteropolíácidos que contienen molibdeno.

Estos catalizadores se pueden representar por la fórmula general siguiente:

- 25
$$\mathbf{A}_a \mathbf{X}_b \mathbf{M}_c \mathbf{Z}_d \mathbf{O}_e$$

en la cual

A es al menos un catión seleccionado entre los elementos de los grupos 1 a 16 de la Clasificación Periódica de los Elementos y los lantánidos, preferentemente un catión de un metal alcalino tal como Cs, Rb o K,

X es P o Si, y preferentemente P

- 30 **Z** es al menos un elemento seleccionado del grupo que comprende W, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Ti, Sb, Ag, As, Ge, B, Bi, La, Ba, Sb, Te, Ce y Pb, y preferentemente Cu, Fe, Bi, Co, Ni, W, V, Cr, Sb, Mn, Ce

O es oxígeno

a, b, c y d son índices constituidos por números enteros o decimales que satisfacen los intervalos siguientes

$0 \leq a \leq 9$ y preferentemente $0 > a \leq 9$

- 35 $0 \leq b \leq 2$ y preferentemente $0,1 \leq b \leq 1,5$

$0 < c \leq 12$ y preferentemente $5 < c \leq 12$

$0 \leq d \leq 12$ y preferentemente $0 < d \leq 4$

tales que $a + b + d > 0$

y e es un número determinado por el grado total de oxidación de los elementos.

- 40 El catalizador utilizado durante esta etapa de oxidación podrá ser un catalizador de tipo Fe-Mo-O dopado o no utilizado generalmente durante la oxidación del metanol en formaldehído. Ejemplos de catalizadores de molibdato de hierro (Fe-Mo-O) se describen en *Catalysis Review*, vol 47 (2005). Páginas 125-174. Estos catalizadores son disponibles comercialmente. Por ejemplo, Mapco proporciona un catalizador con su licencia de tecnología, y Süd Chemie proporciona varios tipos de estos catalizadores bajo la marca FAMAX®: FAMAX J5, FAMAX MS, FAMAX HS, FAMAX TH. En el caso de este tipo de catalizador Fe-Mo, los índices a y b de la fórmula general anterior serán preferente de valor 0 y el índice d será de valor no nulo.
- 45

De preferencia, especialmente en la variante del procedimiento que utiliza un catalizador único, el catalizador de oxidación es un catalizador de tipo molibdato de hierro.

Los catalizadores de oxidación pueden estar en forma de masa y en este caso se utilizan sin soporte.

Los catalizadores se pueden disponer también sobre un soporte inactivo cuya cantidad representa 30 a 90% y preferentemente al menos 50% del peso total del catalizador.

5 Es posible utilizar como soporte un material cualquiera tal como esteatita, sílice, alúmina, magnesia, óxido de titanio, circonio, carburo de silicio, silicatos, tierras de diatomeas, boratos o carbonatos, cerámicas, con la condición de que los materiales sean estables en las condiciones operativas a las cuales se someten los catalizadores.

10 El catalizador en forma de masa o el catalizador soportado puede estar en forma de granulado o de polvo y se puede presentar en cualquier forma tal como esfera, grano, cilindro hueco, trilobal y tetralobal. Así como en forma de cilindros, extruidos o prensados, utilizando eventualmente un agente formador de pastillas. Preferentemente, el catalizador está en forma de cilindros huecos o de trilobados huecos.

15 En el procedimiento de la invención se puede utilizar cualquier catalizador sólido conocido en la literatura para realizar la condensación de dos aldehídos y especialmente del formol con un aldehído superior (acetaldehído o propanaldehído), para llegar al aldehído insaturado correspondiente en dos etapas: reacción de aldolización del formaldehído con el aldehído superior bajo la formación de un aldehído hidroxilado (aldol), después la reacción de deshidratación de este aldol.

Los catalizadores de condensación utilizados en el procedimiento de la invención pertenecen a las diferentes categorías siguientes.

20 1) Las "bases soportadas" es decir los hidróxidos alcalinos LiOH, NaOH, KOH, CsOH depositadas sobre un soporte de sílice o alúmina, los metales alcalinos y alcalinotérreos dispersos sobre silicio, alúmina ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaOH-Na}$), magnesia (MgO-NaOH), carbón o carbonato de potasio, los compuestos nitrogenados NR_3 , NH_3 , KNH_2 depositados sobre alúmina, LiCO_3 , depositado sobre sílice, t-BuOK depositado sobre xonotlita y más generalmente los sólidos de tipo metales alcalinos depositados sobre alúmina (tales como $\text{Na/Al}_2\text{O}_3$ o $\text{K/Al}_2\text{O}_3$) sobre sílice o sobre magnesia (tal como Li/MgO).

25 Este catalizador sólido estará constituido, por ejemplo, por silicato de sodio depositado sobre sílice o sobre aluminosilicato que presenta preferentemente una relación atómica Si/Al superior a 10 y que comprende en caso deseado un promotor metálico o también cesio depositado sobre una sílice injertada o dopada con un compuesto de circonio (Cs-Zr/SiO_2).

30 2) Los "óxidos metálicos" BaO , BeO , SrO , CaO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , ThO_2 , SnO_2 , K_2O , Na_2O , MgO , ZnO , TiO_2 , ZrO_2 en forma de óxido o carbonato eventualmente dopados con un metal alcalino, los óxidos u oxicarbonatos de tierras raras eventualmente dopados con alcalinos.

3) Las "sales metálicas" de los compuestos anteriores, es decir los carbonatos, hidroxicarbonatos, hidrógenocarbonatos, sales de amonio, etc.

35 4) Los "óxidos mixtos" tales como $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-SrO}$, $\text{SiO}_2\text{-BaO}$, $\text{SiO}_2\text{-SnO}$, $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-ThO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-ZnO}$, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-MgO}$, $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$. A esta lista de óxidos mixtos se pueden añadir los óxidos de tipo arcilla como las hidrotalcitas, hidroxiapatitas, crisolita y sepiolita, eventualmente dopadas con alcalinos, así como por metales tales como cobre, hierro, níquel, o los óxidos de tierras raras dopados con alcalino-térreos tales como ($\text{SrO-La}_2\text{O}_3$). Conciernen igualmente a esta categoría otros catalizadores que también pueden ser convenientes para esta reacción tales como los catalizadores óxidos mixtos de tipo fosfatos mixtos de cobalto y aluminio, o sílice-alúmina dopados por ejemplo con sales de sodio (Na), potasio (K), cesio (Cs), cadmio (Cd), Mg, Ca, Sr, Mn, Zn, Mo, Nb, Pb y/o Si. También pueden ser MgO-alúmina , MgO-SiO_2 , tierras raras, en forma de fosfatos, tungstatos, molibdatos, etc. Los oxinitruros de los derivados fosforados tales como los oxinitruros mixtos de vanadio-aluminio, fósforo-circonio, fósforo-aluminio, vanadio-aluminio-fósforo, galio-aluminio-fósforo también pueden ser convenientes para esta reacción.

45 5) Diferentes "zeolitas" intercambiadas con iones alcalinos (Cs, K, Na, Li).

50 Como ejemplo de tales catalizadores se pueden citar los aluminosilicatos cristalizados o amorfos, los silicalitos, las zeolitas sintéticas cristalinas tales como la faujasita, la ferrierita, la ZSM-5, en su forma ácida o en una forma parcial o totalmente neutralizada por elementos de los grupos 1 a 14 y, preferentemente, de los grupos 1 y 2 y por Zn y Ti. Las zeolitas utilizadas pueden tener en su estructura una parte o la totalidad de los átomos de aluminio reemplazados por átomos trivalentes tales como, B, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb, Bi, Be, y pueden haber reemplazado una parte o la totalidad de los átomos de silicio por átomos tetravalentes tales como Ge, Ti, Zr, Hf.

Los catalizadores de condensación sólidos utilizados en el procedimiento según la invención presentan una superficie específica elevada, comprendida generalmente entre 40 y 600 m^2/g y preferentemente entre 50 y 200 m^2/g .

Las propiedades ácido-base de un material pueden estar ligadas a su composición, por ejemplo, su estructura cristalina, o a defectos de superficie tales como la presencia de impurezas como metales alcalinos o alcalinotérreos.

5 La presencia de puntos básicos y sus cantidades se pueden determinar por cualquier método conocido, por ejemplo, por adsorción de un compuesto ácido tal como CO_2 o SO_2 y por mediciones microcalorimétricas de la energía de adsorción. La presencia de puntos ácidos y sus cantidades se pueden medir por adsorción de un compuesto básico tal como, por ejemplo, el amoníaco.

Las mediciones de la acidez y de la basicidad del catalizador se realizan por adsorción de SO_2 (basicidad) y de NH_3 (acidez) y por mediciones microcalorimétricas de la energía de adsorción. Las operaciones operativas habituales son las siguientes.

10 Los ensayos se efectúan a 150°C en un calorímetro (C80 de Setaram) unido a un aparato volumétrico convencional equipado con un manómetro capacitivo Barocel para las mediciones de presión. Las muestras se tratan previamente en una célula de cuarzo por calentamiento durante una noche, a vacío, a 300°C . Esta temperatura se alcanza aumentando la temperatura al ritmo de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Los calores de adsorción diferenciales se miden como en función de la tasa de recubrimiento por envío repetitivo de pequeñas dosis del respectivo gas sobre la muestra hasta que se alcanza una presión de equilibrio de aproximadamente 67 Pa. La muestra se desgasifica entonces durante 30 min a la misma temperatura y se efectúa una segunda serie de adsorción análoga hasta que se alcanza una presión de equilibrio de aproximadamente 27 Pa. La diferencia entre las cantidades adsorbidas entre la primera y segunda adsorción (a 27 Pa) representa la cantidad adsorbida irreversiblemente de los respectivos gases, la cual proporciona una estimación del número de puntos fuertes de respectivamente ácido o base.

20 En ciertos casos, la acidez o la basicidad del sólido no se descubre más que si previamente se efectúa una débil adsorción de agua o de alcohol sobre el sólido. En el caso de una atmósfera perfectamente seca, la superficie probablemente deshidratada es menos ácida y/o básica. La adsorción previa de agua o de alcohol puede ser representativa de las condiciones operatorias de la reacción.

25 El procedimiento de la invención comprende dos fases sucesivas: oxidación, después condensación por aldolización, las cuales se pueden efectuar en presencia de un único catalizador de oxidación selectiva a base de molibdeno. Estas dos fases se realizan en un solo reactor.

30 El reactor comprende, o bien un solo lecho catalítico fijo constituido por un único catalizador de oxidación a base de molibdeno o por una mezcla física de dos catalizadores de oxidación a base de molibdeno y de condensación, o bien de dos lechos catalíticos superpuestos cargándose el primero (aguas arriba) con un catalizador de oxidación y, el segundo, con un catalizador de condensación.

En este conjunto de reacción las reacciones se efectúan en fase gaseosa a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C y preferentemente entre 250 y 350°C , a una presión comprendida entre 1 y 10 bar absolutos y, preferentemente entre 1 y 5 bar absolutos.

35 La mezcla de alcoholes, metanol y etanol, o metanol y propanol, según el caso, es tal que las relaciones molares de metanol/etanol y metanol/propanol están comprendidas entre 0,8 y 2, en general entre 1 y 2 y, preferentemente entre 1,1 y 1,5.

En el caso de exceso de uno de los reactivos, éste podrá ser reciclado al reactor en la forma inicial de alcohol, o en la forma transformada en aldehído.

40 El caudal de entrada de la mezcla de alcoholes en el conjunto de reacción es tal, que el contenido total de alcoholes del medio de reacción está comprendido entre 4 y 10% y, preferentemente entre 6 y 9%, expresado en volumen.

El caudal de entrada del oxígeno será tal que el contenido de oxígeno del medio de reacción no será superior a 10%, expresado en volumen.

45 El resto del medio de reacción está constituido por uno o varios gases inertes que representan de 80 a 88% en volumen del medio de reacción. La presencia de estos últimos es indispensable para evitar que la mezcla se sitúe en la zona de explosión. Estos gases inertes serán, por ejemplo, vapor de agua, gas carbónico, nitrógeno o un gas noble tal como argón o helio. Sin embargo, salvo que se equipe el reactor con discos de ruptura u otros equipos de seguridad, es posible funcionar con una concentración de oxígeno superior a 10% en volumen.

50 Las reacciones se conducen con un VVH (velocidad horaria volúmica) generalmente comprendida entre 2.000 y 40.000 h^{-1} y preferentemente entre 10.000 y 20.000 h^{-1} . La VVH se obtiene calculando la relación entre el caudal de gas total (en litros normales) dividido por el volumen de catalizador (masa volúmica aparente tomada a 1 g/ml). En este método no se tiene en cuenta más que la materia activa y no los sólidos inertes utilizados para diluir el calor.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención, no obstante, sin limitar su alcance.

Ejemplo 1: Síntesis de un catalizador de condensación

El catalizador de tipo Cs/Zr/SiO₂ se prepara a partir de un gel de sílice en forma de partículas de 315 a 500 micras que tiene una pureza de 99,9%, una superficie específica de 320 m²/g y un volumen poroso de 0,9 cm³/g con un diámetro medio de poro de 9 nm.

5 La sílice se impregna con una solución de butóxido de circonio en butanol, se filtra y se seca en un evaporador giratorio, después en un horno a 120°C durante 2 horas. La impregnación y el secado se repitieron todavía 2 veces de manera a obtener una deposición de 0,02% en peso (1,2 g de circonio por 100 moles de sílice). Después, el cesio se impregna también a partir de una solución acuosa de carbonato de cesio, seguido de un secado para dar un contenido de cesio de aproximadamente 4% en peso (calculado en peso de metal). El catalizador se calcinó después a 450°C bajo aire durante 3 horas. La superficie específica del catalizador así preparado es de 147 m²/g.

10 **Ejemplo 2:** Síntesis de un catalizador de condensación

El catalizador Na/SiO₂ se preparó por impregnación de un gel de sílice de poros gruesos, al que se había añadido 12% en peso de silicato de sodio. Después de la impregnación el sólido se seca en una estufa a 100°C durante 10 h, después se calcina en un horno a 500°C durante 3 horas. La superficie específica del catalizador preparado es de 122 m²/g.

15 **Ejemplo 3:** Síntesis de la acroleína en presencia de una mezcla de catalizadores

En un reactor de 1 cm de diámetro interno se introducen 200 mg de una mezcla de catalizador de oxidación (A), Mapco MS de tipo molibdato de hierro (FeMo), y de catalizador (B) de tipo Na/SiO₂ (denominado Na en la tabla 1) o Cs/Zn/SiO₂ (denominado Zr en la tabla 1) preparados como se ha descrito anteriormente.

20 La mezcla de catalizadores se somete a una molienda y después de un tamizado se selecciona la fracción de polvo cuya granulometría esté comprendida entre 80 y 100 µm. Este polvo se diluye con una cantidad equivalente de carburo de silicio (SiC) de granulometría 105 µm. Por último, 500 mg de SiC se añaden por encima del lecho catalítico así constituido para favorecer la homogeneidad y la fluencia del flujo de reacción y del calentamiento.

El caudal de inyección de la carga gaseosa precalentada a 120°C es de 50 ml/minuto, o bien de 3.000 ml/h. La mezcla de alcohol se inyecta en forma líquida en un evaporador en el cual se encuentra con los demás gases.

25 La mezcla gaseosa de la carga tiene según los ensayos la composición siguiente: 8 o 10% de oxígeno, mezcla equimolecular de 4 o 5% de etanol y de 4 o 5% de metanol y el complemento (80 a 84%) de helio (que contiene 1% de Kr como patrón interno).

La mezcla de alcoholes es alimentada por una bomba, pasa por un evaporador antes de unirse con el flujo gaseoso aguas arriba del reactor.

30 El reactor está dispuesto en una horno calentado eléctricamente. En los ensayos siguientes la reacción se efectúa a una presión muy ligeramente superior a la presión atmosférica y a una temperatura que varía de 250 a 400°C.

Los efluentes se analizan por cromatografía con el detector FID (con ionización de llama) y con detección por espectrografía de masa.

Los resultados obtenidos se dan en la tabla 1 siguiente.

35 Los rendimiento de los productos se calculan teniendo en cuenta el número de carbonos en los reactivos y en los productos.

Así, el rendimiento de acroleína es: $3^* (\text{número de moles de acroleína detectados}) / (\text{moles de metanol entrante} + 2^{\text{nb}} \text{ de moles de etanol entrante})$.

40 Igualmente, el rendimiento de acetaldehído es: $2^* (\text{número de moles de acetaldehído detectados}) / (\text{moles de metanol entrante} + 2^{\text{nb}} \text{ de moles de etanol entrante})$, aunque químicamente el acetaldehído se haya obtenido probablemente únicamente a partir de etanol.

Tabla 1

Catal. B mg	Catal. A mg	CH ₃ OH + CH ₃ CH ₂ OH (ratio 1:1)	O ₂ %	T %	Conversión metanol %	Conversión etanol %	Rendimiento acroleína %	Rendimiento acetaldehído %
Zr 100	FeMo 100	8	8	325	88,5	99,5	41,1	46,3
Zr 100	FeMo 100	8	8	350	91	99,2	40,9	36,8
Zr 67	FeMo 133	8	8	300	87,8	99,8	47,9	30,9

Catal. B mg	Catal. A mg	CH ₃ OH + CH ₃ CH ₂ OH (ratio 1/1)	O ₂ %	T %	Conversión metanol %	Conversión etanol %	Rendimiento acroleína %	Rendimiento acetaldehído %
Zr 67	FeMo 133	8	8	325	98,6	99,6	67,1	11,9
Zr 67	FeMo 133	8	8	350	84	96	7	14,7
Zr 133	FeMo 67	8	8	325	88,5	99,4	43,1	42,8
Zr 133	FeMo 67	8	8	350	95,3	99,4	38,9	24,3
Na 100	FeMo 100	8	8	300	79,6	99,7	33	61,1
Na 100	FeMo 100	8	8	325	95,3	99,5	47,7	38
Na 100	FeMo 100	8	8	350	98,6	99,8	39,9	20,3
Na 100	FeMo 100	10	10	300	79,8	99,7	43,1	41,4
Na 100	FeMo 100	10	10	350	98,4	99,7	47,7	13,5
Zr 100	FeMo 100	10	10	300	79,5	99,1	49,1	20,6
Zr 100	FeMo 100	10	10	350	98,4	99,6	54,4	6,7
Zr 67	FeMo 133	8	8	250	38,6	83,5	6,4	43,5
Zr 100	FeMo 100	8	8	400	75,1	99	18,2	40,8

Ejemplo 4: Síntesis de la acroleína en presencia de un catalizador de oxidación

5 En un reactor fijo de vidrio, de 12 mm de diámetro interno, dispuesto en un horno calórico tubular, se cargan 200 mg del catalizador molibdato de hierro, mezclado con una tanda idéntica de carburo de silicio de granulometría 100-125 micras. El resto del reactor se llena a continuación con carburo de silicio para asegurar el precalentamiento de los gases de reacción y una buena distribución de los gases.

10 La mezcla de alcohol es alimentada al reactor por una bomba HPLC. El flujo líquido se mezcla con el flujo gaseoso (helio-oxígeno) a nivel de un evaporador mantenido a 125°C para obtener una vaporización total de los alcoholes. El caudal total del flujo gaseoso enviado al reactor es de 50 ml/min o bien tiene una velocidad volúmica horaria estimada de 15.000 h⁻¹.

Los efluentes del reactor se refrigeran y se atrapan en un condensador que contiene un poco de agua, mantenido a 4°C. Los gases incondensables se analizan en línea por cromatografía, y los efluentes condensados se analizan por separado por cromatografía.

15 La conversión de la mezcla de alcoholes se calcula como el número de moles de carbono convertidos respecto al número de moles de carbono que entran en el reactor. Esto permite mantener un parámetro único cuando se hace variar la relación metanol/etanol.

La selectividad se calcula como número de moles de carbono (en el producto considerado) respecto al número de moles de carbono que se han convertido.

20 El reactor se alimenta con una mezcla metanol/etanol en relación 1,2 con una presión parcial total de alcoholes de 7,7% y una presión parcial de oxígeno de 7,8% para una presión total de 1 atmósfera (absoluta).

Los productos mayoritarios detectados son la acroleína y el acetaldehído. La conversión de metanol y etanol a 325°C es total, y la selectividad en acroleína es 48%. La acroleína se ha convertido en presencia del único catalizador molibdato de hierro.

Ejemplo 5

25 Se reproduce el ejemplo 4 precedente con una relación de metanol/etanol de 0,8 y la misma presión parcial total de alcoholes. La selectividad en acroleína es entonces 57% para una conversión de los alcoholes de 92%.

Ejemplo 6

Se reproduce el ejemplo 4 precedente con una relación de metanol/etanol de 1,2 y con una masa de catalizador 3 veces más importante (600 mg): La conversión de los alcoholes sigue siendo 100% pero la selectividad en acroleína disminuye a 40% mientras que la selectividad en acetaldehído aumenta a 22%.

5 **Ejemplo 7**

Se procede como en el ejemplo 4 precedente, pero utilizando como catalizador de oxidación el catalizador ACF-4 de Nippon Shokubai, que es un catalizador de tipo molibdato de bismuto utilizado especialmente para la oxidación del propileno en acroleína.

10 La reacción se efectúa a 300°C con 250 mg de catalizador. Se emplea una relación metanol/etanol de 1,3, una presión parcial de la mezcla de alcoholes de 8% y una presión parcial de oxígeno de 10%.

El rendimiento en acroleína es de 18%.

REIVINDICACIONES

1) Procedimiento de síntesis directa de aldehídos insaturados de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{-CHO}$, en el cual R representa H o CH_3 , a partir de una carga que contiene una mezcla de metanol y de un segundo alcohol de fórmula $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, el cual consiste en introducir en un solo conjunto de reacción, que comprende un reactor único operado en fase gaseosa a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C y a una presión comprendida entre 1 y 10 bar absolutos, que contiene un lecho catalítico constituido por un único catalizador de oxidación selectiva, sólido, seleccionado entre los catalizadores a base de molibdeno, o por una mezcla física de un catalizador de oxidación selectiva, sólido, a base de molibdeno, con un catalizador sólido de condensación por aldolización, una carga que contiene la mezcla de los dos alcoholes con el oxígeno y un gas diluyente no reactivo, de tal manera que la mezcla de alcoholes y el oxígeno representan cada uno como máximo 10% del volumen total de la mezcla de reacción, después, a la salida del conjunto de reacción, en recoger el efluente gaseoso que comprende el aldehído insaturado formado, en presencia del agua coproducida por la reacción.

2) Procedimiento según la reivindicación 1 en el cual el catalizador de oxidación se representa por la fórmula general siguiente.



en la cual

A es al menos un catión seleccionado entre los elementos de los grupos 1 a 16 de la Clasificación Periódica de los Elementos y los lantánidos, preferentemente un catión de un metal alcalino tal como Cs, Rb o K,

X es P o Si, y preferentemente P

20 **Z** es al menos un elemento seleccionado del grupo que comprende W, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sb, Ag, As, G, B, Bi, La, Ba, Sb, Te, Ce y Pb, y preferentemente Cu, Fe, Bi, Co, Ni, W, V, Cr, Sb, Mn, Ce

O es oxígeno

a, b, c y d son índices constituidos por números enteros o decimales que satisfacen los intervalos siguientes

$0 \leq a \leq 9$ y preferentemente $0 > a \leq 9$

25 $0 \leq b \leq 2$ y preferentemente $0,1 \leq b \leq 1,5$

$0 < c \leq 12$ y preferentemente $5 < c \leq 12$

$0 \leq d \leq 12$ y preferentemente $0 < d \leq 4$

tales que $a + b + d > 0$

y e es un número determinado por el grado total de oxidación de los elementos.

30 3) Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el catalizador es un molibdato de hierro que responde a la fórmula general (I) con los índices a y b preferentemente con valor 0 y el índice d con valor no nulo.

4) Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el catalizador de condensación se selecciona entre las "bases soportadas" es decir los hidróxidos alcalinos LiOH, NaOH, KOH, CsOH depositadas sobre un soporte de sílice o alúmina, los metales alcalinos y alcalinotérreos dispersos sobre silicio, alúmina, magnesia, carbón o carbonato de potasio, los compuestos nitrogenados NR_3 , NH_3 , KNH_2 depositados sobre alúmina, LiCO_3 , depositado sobre sílice, t-BuOK depositado sobre xonotlita.

5) Procedimiento según la reivindicación 4, en el cual el catalizador de condensación se selecciona entre el silicato de sodio depositado sobre sílice o sobre aluminosilicato, presentando preferentemente una relación atómica Si/Al superior a 10 y comportando en caso deseado un promotor metálico, y el cesio depositado sobre una sílice injertada o dopada con un compuesto de circonio.

6) Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual el catalizador de condensación se selecciona entre los "óxidos mixtos" tales como i) $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-SrO}$, $\text{SiO}_2\text{-BaO}$, $\text{SiO}_2\text{-SnO}$, $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-ThO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-ZnO}$, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-MgO}$, $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$, ii) los óxidos de tipo arcilla como las hidrotalcitas, hidroxiapatitas, crisolita y sepiolita, eventualmente dopadas con alcalinos, así como por metales tales como cobre, hierro, níquel, iii) los óxidos de tierras raras dopados con alcalino-térreos, iv) los óxidos mixtos de tipo fosfatos mixtos de cobalto y aluminio, v) las sílice-alúminas dopadas con sales de Na, K, Cs, Cd, Mg, Ca, Sr, Mn, Zn, Mo, Nb, Pb y/o S, vi) MgO -alúminas, MgO-SiO_2 , vii) las tierras raras, en forma de fosfatos, tungstatos o molibdatos,

viii) los oxinitruros de derivados fosforados tales como los oxinitruros mixtos de vanadio-aluminio, fósforo-circonio, fósforo-aluminio, vanadio-aluminio-fósforo o galio-aluminio-fósforo.

7) Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual se opera a una temperatura comprendida entre 250 y 350°C, a una presión comprendida entre 1 y 5 bar absolutos.

5 8) Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el caudal de entrada de la mezcla de alcoholes en el conjunto de reacción es tal que el contenido total de alcoholes del medio de reacción está comprendido entre 4 y 10% y preferentemente entre 6 y 9%, expresado en volumen.

10 9) Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la mezcla de alcoholes, metanol y etanol o metanol y propanol, según los casos, es tal que las relaciones molares metanol/etanol y metanol/propanol están comprendidas entre 0,8 y 2, preferentemente entre 1 y 2.

10) Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual las reacciones se efectúan con un VVH comprendido entre 2.000 y 40.000 h⁻¹ y preferentemente entre 10.000 y 20.000 h⁻¹.