

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 179**

51 Int. Cl.:

B01J 23/72 (2006.01)
B01J 23/50 (2006.01)
C07C 45/00 (2006.01)
C07C 45/38 (2006.01)
C07C 45/39 (2006.01)
C07C 47/21 (2006.01)
B01J 23/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2009 PCT/EP2009/053081**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2009 WO09115492**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2009 E 09723248 (2)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2276562**

54 Título: **Uso de un catalizador soportado que contiene metal noble para la deshidrogenación oxidativa**

30 Prioridad:

19.03.2008 DE 102008014910

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2020

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein , DE**

72 Inventor/es:

**MÄURER, TORSTEN;
SEEBER, GEORG;
ABDALLAH, RADWAN;
JOHANN, THORSTEN y
WEGNER, GÜNTER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 746 179 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

Uso de un catalizador soportado que contiene metal noble para la deshidrogenación oxidativa

La presente invención se refiere al uso de un catalizador soportado que contiene plata para la preparación de compuestos de carbonilo olefinicamente insaturados a partir de alcoholes olefinicamente insaturados mediante deshidrogenación oxidativa, así como catalizadores correspondientes soportados que contienen plata. La presente invención se refiere principalmente al uso de un catalizador soportado de plata, que puede obtenerse según un procedimiento determinado, para la preparación de 3-metilbut-2-en-1-al a partir de 3-metilbut-3-en-1-ol.

La preparación de compuestos de carbonilo alfa,beta-insaturados mediante deshidrogenación oxidativa sobre catalizadores adecuados es conocida por el experto en la materia y se ha descrito con frecuencia en la bibliografía.

Por consiguiente, en la publicación DE-B-20 20 865 se describe un procedimiento para la preparación de compuestos de carbonilo alfa,beta-insaturados, en el cual, tal como aparece en la descripción, en calidad de catalizadores de deshidrogenación pueden emplearse aleaciones y compuestos metálicos, especialmente algunos óxidos metálicos de los elementos de los grupos de transición. Además, en esta publicación se describe que los catalizadores pueden usarse en forma pura, como en forma de catalizadores mezclados con o sin sustancia de soporte. Como particularmente adecuados se mencionan óxido de zinc, óxido de cadmio y óxido de manganeso, así como catalizadores mezclados de los metales Cu, Ag y/o Zn. En esta publicación no se encuentran más datos sobre la preparación del catalizador.

En la publicación EP-A 881 206 se describe un procedimiento para la preparación industrial continua de aldehídos alifáticos insaturados en un reactor de haz de tubos. Como catalizadores preferidos para este procedimiento se mencionan catalizadores de plata soportados que se componen de esferas de un material inerte de soporte, las cuales están recubiertas con del 0,1 al 20 % en peso, con respecto a la cantidad del soporte, de una capa de plata metálica en forma de un caparazón liso, resistente a la abrasión. Además, preferentemente debe cumplirse una proporción determinada entre el diámetro más grande de las esferas de catalizador recubiertas y el diámetro interno del tubo de reacción.

Por la publicación DE-A 27 15 209 se conoce un procedimiento para la preparación de 3-alkilbuten-1-ales, donde se emplea un catalizador con un grosor de capa total de 5 a 35 mm y 2 o más capas de cristales de plata y/o de cobre. La preparación del catalizador con varias capas del metal noble es en este caso relativamente complejo.

Por la publicación EP-A 357 292 se conoce un procedimiento para la preparación de óxido de etileno. En este procedimiento se emplean catalizadores de plata en calidad de catalizadores, donde la plata se aplica sobre un soporte poroso resistente al calor, el cual tiene un área específica determinada según BET. Tal como aparece en los datos de esta publicación, la plata puede aplicarse sobre el soporte en forma de suspensión de plata o de óxido de plata en un medio líquido, por ejemplo, agua o mediante impregnación del soporte con una solución de un compuesto de plata. A continuación, este compuesto de plata se reduce a plata elemental mediante tratamiento térmico. En esta publicación no se encuentran indicaciones sobre un posible uso de los catalizadores soportados que contienen plata, preparados de esta manera, para la preparación de compuestos de carbonilo etilénicamente insaturados.

3-Metilbut-2-en-1-al, también conocido por el nombre trivial de prenal, es un precursor importante de citral el cual a su vez representa un producto importante para una gran cantidad de síntesis químicas. Los catalizadores descritos en la bibliografía para la preparación de prenal (3-metilbut-2-en-1-al) se preparan de acuerdo con procedimientos y en condiciones que son relativamente complejos, los cuales en total requieren mejoras. Por lo tanto, sería deseable obtener catalizadores soportados que contienen metal noble para la síntesis de prenal a partir de isoprenol (3-metilbut-3-en-1-ol), que sean accesibles de una manera sencilla y también puedan controlarse con respecto a su selectividad simplemente adicionando compuestos que actúen como promotores.

De acuerdo con la invención, este objetivo se logra mediante el uso según la reivindicación 1 para la preparación de compuestos carbonilo olefinicamente insaturados a partir de alcoholes olefinicamente insaturados mediante deshidratación oxidativa.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un catalizador soportado que contiene plata para la deshidratación oxidativa de alcoholes olefinicamente insaturados según la reivindicación 4.

Finalmente, la presente invención se refiere a catalizadores soportados que contienen plata según la reivindicación 6.

La resistencia específica se determina en una celda de medición cuyo fondo se compone de acero inoxidable y su camisa se compone de plástico aislante (diámetro interno 10 mm, altura 32 cm, volumen del catalizador alrededor de 25 ml). El catalizador se envasa y se sacude un poco para obtener un lecho de catalizador homogéneo. Después, se coloca un punzón de acero inoxidable sobre el lecho del catalizador. El punzón y el fondo sirven en esta configuración de medición como electrodos de medición. Para medir resistencia se conecta un aparato de medición

de corriente en serie con la muestra y se instala una tensión entre 10 mV y 5 V con una fuente de alimentación. Se registra la corriente correspondiente y se calcula la resistencia específica. La medición se realiza a presión atmosférica y a una humedad del aire de máximo 50% a una temperatura en el intervalo de 22 - 25 °C.

5 Formas preferidas de realización de la invención pueden inferirse de las reivindicaciones dependientes y de la subsiguiente descripción y los ejemplos.

En el uso según la invención se emplea un catalizador soportado que contiene plata el cual puede obtenerse aplicando desde una suspensión o una solución un compuesto de plata acompañado de difícil disolución, dado el caso, en mezcla con aditivos que actúan como promotores, sobre esteatita en calidad de material de soporte.

10 El compuesto de plata se encuentra presente en las suspensiones o soluciones a partir de las cuales se aplica en forma de complejos sobre la esteatita como material de soporte, de preferencia en fracciones, calculadas como metal noble, en el intervalo del 0,5 al 50 % en peso, preferentemente en el intervalo del 1 al 40 % en peso y de modo particularmente preferido en el intervalo del 5 al 35 % en peso.

15 En teoría son adecuados todos los compuestos de plata que, en solución acuosa, a una temperatura de 25 °C y un valor de pH de 7 tienen una solubilidad de menos de 5,0 g/l, de modo particularmente preferido de menos de 1 g/l y de modo particularmente preferido de menos de 0,5 g/l. Ahora, a manera de ejemplo pueden mencionarse aquí como compuestos de plata el oxalato de plata, las sales de plata con ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láctico o también sales del ácido benzoico o ácido salicílico. Además, son adecuados los compuestos de los ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados como ácido fumárico o ácido maleico o de los ácidos tricarboxílicos saturados o insaturados como, por ejemplo, ácido cítrico o sus sales. Fundamentalmente son adecuados, tal como se ha mencionado
20 previamente, todos los compuestos de difícil disolución de los metales nobles de modo que el anterior listado debe entenderse solamente como un listado ejemplar.

25 En el uso según la invención, los compuestos de plata de difícil disolución ponen en contacto en forma de sólido con formadores de complejos o soluciones de formadores de complejos. Formadores de complejos según la invención son amino-, hidroxil- y/o tio-macrociclos.

Según un uso particularmente preferido, como sales de difícil disolución se emplean oxalatos, principalmente oxalato de plata.

30 Los compuestos de plata de difícil disolución se ponen en contacto como en forma sólida con el formador de complejos, o bien una solución del formador de complejos, por lo cual resulta una solución o suspensión acompañada del compuesto de plata de difícil disolución.

35 A esta suspensión o solución de los compuestos de plata de difícil disolución pueden agregarse otros aditivos adecuados en calidad de promotores. Ahora, a manera de ejemplo, pueden mencionarse aquí metales alcalinos, alcalino-térreos y de transición (tales como Li, Rb, Cs, Ca, Mg, V, Co, Ni, Ir o Re), los cuales, por ejemplo, pueden emplearse en forma de haluros (fluoruros, cloruros) carboxilatos o nitratos o también en forma de aniones que contienen azufre, tales como sulfatos, sulfitos o sulfuros. Igualmente son adecuados fosfatos, cianuros e hidróxidos, así como carbonatos o sus mezclas. Finalmente, también pueden emplearse aniones de heteropolíácidos, principalmente de heteropolíácidos de los elementos del grupo sexto y séptimo del sistema periódico de los elementos (notación de acuerdo con la propuesta de IUPAC de 1985).

40 Según el uso de acuerdo con la invención, el compuesto de plata acompañado de la suspensión o de la solución que puede contener opcionalmente promotores, como se ha descrito anteriormente, se aplica sobre esteatita como material de soporte adecuado.

En una configuración preferida de la presente invención, los materiales de soporte son tan poco porosos como sea posible y presentan un área de superficie BET de máximo 0,1 m²/g.

45 En una configuración preferida de la presente invención, los materiales de soporte son esféricos y tienen un diámetro medio de 1,3 a 2,5 mm.

El material de soporte según la invención es esteatita, un material cerámico a base de materias primas naturales el cual consiste, como componente principal, en esteatita (Mg(Si₄O₁₀)(OH)₂), un silicato de magnesio natural. Además, pueden estar contenidas adiciones de arcilla y de feldespato o carbonato de bario.

50 Después de aplicar el compuesto de plata de difícil disolución, en dado caso con la adición de promotores, desde una suspensión o solución sobre esteatita como material de soporte, este se somete a tratamiento térmico a temperaturas en el intervalo de 100 a 400 °C, de preferencia de 120 a 360 °C y de modo particularmente preferido de 150 a 340 °C. Esto se efectúa durante un lapso de tiempo en el intervalo de 5 minutos a 5 horas, de preferencia 5 minutos a 3 horas y de modo particularmente preferido 10 minutos a 1 hora.

Mediante este tratamiento térmico, sobre la superficie del material de soporte, a partir del compuesto de plata, se forma el mismo metal noble, el cual representa entonces la especie activa del catalizador soportado.

5 Los contenidos de plata medidos en % en peso, con respecto al material de soporte, se encuentran en general en el intervalo del 0,2 al 25 % en peso, de preferencia en el intervalo del 0,5 al 20 % en peso y de modo particularmente preferido en el intervalo del 1 al 15 % en peso.

En algunos casos se ha encontrado como ventajoso, al combinar el compuesto de plata de difícil disolución y el formador de complejos, emplear un compuesto de plata preparado *in situ*. Esta variante procedimental puede describirse a continuación, a manera de ejemplo, para la preparación de un compuesto de plata de difícil disolución.

10 Para la preparación del compuesto de plata de difícil disolución pueden emplearse sales de plata cualesquiera, por ejemplo, nitrato de plata u otras sales de plata como, por ejemplo, sulfato de plata, fluoruro de plata, triflato de plata, perclorato de plata o también tricianoargentato o compuestos de tricianoargentato.

Además, son adecuados materiales iniciales de plata, tales como cloruro de plata, bromuro de plata o yoduro de plata, sulfito de plata o carbonato de plata, los cuales pueden llevarse a solución mediante tratamiento adecuado con ácidos tales como, por ejemplo, ácido fluorhídrico, ácido nítrico o ácido sulfúrico.

15 Las soluciones de estas sales de los compuestos de plata pueden combinarse luego con reactivos de precipitación en forma disuelta para hacer precipitar el compuesto de plata de difícil disolución. En tal caso, el reactivo de precipitación puede adicionarse a la solución de plata y también la solución de la sal de plata puede adicionarse al reactivo de precipitación. Además, el reactivo de precipitación puede emplearse en forma sólida o líquida, diluida o no diluida.

20 Como reactivos de precipitación preferidos pueden usarse ácido oxálico o sus sales, los cuales son particularmente preferidos, ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados como ácido fórmico o sus sales, ácido acético o sus sales, ácido propiónico o sus sales, ácido butírico o sus sales o ácido láctico o sus sales.

25 Igualmente son adecuados el ácido benzoico y benzoatos, y el ácido salicílico y sus sales. Además, aquí pueden mencionarse ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados tales como, por ejemplo, ácido fumárico y sus sales (fumaratos) y ácido maleico y sus sales (maleinatos). Finalmente pueden mencionarse, además, ácidos tricarboxílicos como, por ejemplo, ácido cítrico o sus sales.

30 Después de la precipitación del compuesto de plata de difícil disolución según el procedimiento descrito, los compuestos de plata de difícil disolución pueden aislarse de la solución mediante filtración, succión sobre filtros de succión u otros procedimientos adecuados y se ponen en contacto con el formador de complejos inmediatamente después. Este procedimiento tiene ventajas en caso de compuestos de plata de difícil disolución que albergan en sí una cierta inestabilidad o riesgos en la manipulación. En caso del uso preferido de oxalato de plata como compuesto de plata de difícil disolución, particularmente se prefiere la anterior preparación *in situ* del oxalato.

35 De manera particularmente ventajosa pueden emplearse según la invención los catalizadores soportados que contienen plata, los cuales pueden obtenerse según el anterior procedimiento, para la preparación de 3-metilbut-2-en-1-al a partir de 3-metilbut-3-en-1-ol. El producto también es conocido por el nombre trivial prenal, el producto de partida bajo el nombre trivial isoprenol.

En el caso de este uso particularmente preferido, la reacción se realiza de preferencia en un reactor de haz de tubos tal como se describe, por ejemplo, en la publicación EP-A 881 206. Para mayores detalles sobre la geometría del reactor se hace referencia aquí a esta publicación EP-A 881 206 y a la publicación EP-A 244 632.

40 Mediante el uso según la invención de los catalizadores soportados que contienen plata, que pueden obtenerse tal como se ha descrito antes, es posible obtener prenal a partir de isoprenol en condiciones de temperaturas suaves, pueden rendimiento y buena selectividad. Al hacer reaccionar isoprenol con el catalizador soportado que contiene plata, que puede obtenerse tal como se ha descrito antes, se origina una mezcla de reacción de 3-metilbut-3-en-1-al y 3-metilbut-2-en-1-al. El isómero mencionado de primero se isomeriza luego catalizado con bases en una etapa
45 siguiente para dar lugar al 3-metilbut-2-en-1-al deseado.

Al reacondicionar la mezcla de reacción, en una primera etapa se separa por medio de destilación el producto de reacción deseado del producto de partida no convertido. Para poder realizar esta destilación ventajosamente de manera económica, se aprovecha ventajosamente una azeotropo que se compone de 70 % de 3-metilbut-3-en-1-al y 30 % de 3-metilbut-2-en-1-al. Este último es, como se ha mencionado anteriormente, el producto termodinámica
50 mente favorecido.

Según el uso de acuerdo con la invención del catalizador soportado que contiene plata, que puede obtenerse como se ha descrito antes, puede prepararse prenal con un buen rendimiento a temperaturas más bajas y con buena selectividad a partir de isoprenol.

Los siguientes ejemplos ilustran las ventajas del uso según la invención.

Ejemplo 1: (Estado de la técnica)

5 Se recubrieron esferas de esteatita con un diámetro de 1,8 a 2,2 mm (fabricante Ceram Tec) con plata según el procedimiento llamado de pulverización por llama por medio de una llama de acetileno (tal como se describe, a manera de ejemplo, en Army Engineering Manual EM 1110-2-3401). La carga de plata del catalizador después de la etapa de recubrimiento puede 6 % en peso. El catalizador obtenido de esta manera fue ensayado en una planta de ensayo compuesta de un reactor tubular de vidrio de cuarzo, calentado en baño de arena, con un diámetro interno de 13 mm y una longitud de 150 mm. Para este propósito, el reactor fue cargado con una altura del lecho del catalizador de 100 mm. Sobre este lecho del catalizador se condujeron por una 110 g de isoprenol evaporado y 50 IN [IN = litros normales, el volumen de un litro en condiciones estándar] de allí en calidad de gas. La figura 1 muestra la selectividad como función de la conversión de isoprenol y la figura 2 muestra la conversión de isoprenol como función de la temperatura.

Ejemplo 2:

15 Se mojaron esferas de esteatita con un diámetro de 1,5 a 1,8 mm (fabricante Ceram Tec) aplicando una solución de oxalato de plata acomplejado con etilendiamina. Las esferas de esteatita mojadas de esta manera con la solución de plata fueron tratadas a continuación en una corriente de aire a 280 °C durante 12 minutos. La resistencia específica del catalizador obtenido de esta manera se encontró en 5 mΩ *m.

El catalizador obtenido de esta manera fue estudiado en la planta de ensayo del ejemplo 1 en su efecto catalítico. En tal caso se usó la misma altura del lecho y el mismo caudal de isoprenol y ahí de que en el ejemplo 1.

20 En las figuras 1 y 2 se comparan la selectividad como función de la conversión de isoprenol y la conversión de isoprenol como función de la temperatura de las conversaciones según el ejemplo 1 y el ejemplo 2. Tal como se deduce de las figuras 1 y 2, según el ejemplo 2 se logra una actividad catalítica mejorada con respecto a la selectividad y a la actividad frente al catalizador del ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un catalizador soportado que contiene plata, que puede obtenerse
- a) aplicando un compuesto de plata acomplejado de difícil disolución a partir de una suspensión o una solución sobre esteatita como material de soporte,
- 5 b) tratando térmicamente a continuación el producto obtenido después de la etapa a) a temperaturas en el intervalo de 100 a 400 °C durante un lapso de tiempo de 5 min a 5 h,
- por lo cual, a partir del compuesto de plata se origina el metal noble elemental por reducción,
- para la preparación de compuestos de carbonilo olefínicamente insaturados a partir de alcoholes olefínicamente insaturados mediante deshidrogenación oxidativa,
- 10 donde los agentes formadores de complejos son hidrocarburos que contienen grupos amino, hidroxilo y carboxilo, amoníaco u oxo-, aza- o tio-macrocíclicos, y donde como compuestos de plata de difícil disolución se emplean aquellos con una solubilidad en solución acuosa a una temperatura de 25 °C y un valor de pH de 7 de menos de 5,0 g/l.
2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto de plata se aplica en mezcla con adiciones que actúan como promotores.
- 15 3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se prepara 3-metilbut-2-en-1-al partir de 3-metilbut-3-en-1-ol.
4. Procedimiento para la preparación de un catalizador soportado que contiene plata para la deshidrogenación oxidativa de alcoholes olefínicamente insaturados, **caracterizado porque**
- 20 a) se aplica a partir de una suspensión o una solución un compuesto de plata acomplejado, de difícil disolución, sobre esteatita como material de soporte y, a continuación
- b) el producto obtenido en la etapa a) es tratado térmicamente a temperaturas en el intervalo de 100 a 400 °C durante un lapso de tiempo de 5 min a 5 h,
- por lo cual, a partir del compuesto de plata se origina el metal noble elemental mediante reducción,
- 25 donde los agentes formadores de complejos son hidrocarburos que contienen grupos de amino, hidroxilo y carboxilo, amoníaco u oxo-, aza- o tio-macro ciclos, y donde
- como compuestos de plata de difícil disolución se emplean aquellos con una solubilidad en solución acuosa a una temperatura de 25 °C y un valor de pH de 7 de menos de 5,0 g/l.
5. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** el compuesto de plata se aplica en mezcla con aditivos que actúan como promotores.
- 30 6. Catalizador soportado que contiene plata con una resistencia específica de no más de 1000 mΩ*m, el cual puede obtenerse
- a) aplicando un compuesto de plata acomplejado de difícil disolución a partir de una suspensión o una solución sobre esteatita como material de soporte,
- 35 b) tratando térmicamente a continuación el producto obtenido después de la etapa a) a temperaturas en el intervalo de 100 a 400 °C durante un lapso de tiempo de 5 min a 5 h,
- por lo cual, se origina el metal noble elemental a partir del compuesto de plata mediante reducción,
- donde los agentes formadores de complejos son hidrocarburos que contienen grupos amino, hidroxilo y carboxilo, amoníaco u oxo-, aza- o tio-macrocíclicos, y
- 40 como compuestos de plata de difícil disolución se emplean aquellos con una solubilidad en solución acuosa a una temperatura de 25 °C y un valor de pH de 7 de menos de 5,0 g/l.
7. Catalizador soportado que contiene plata según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el compuesto de plata se aplica en mezcla con aditivos que actúan como promotores.

FIGURA 1

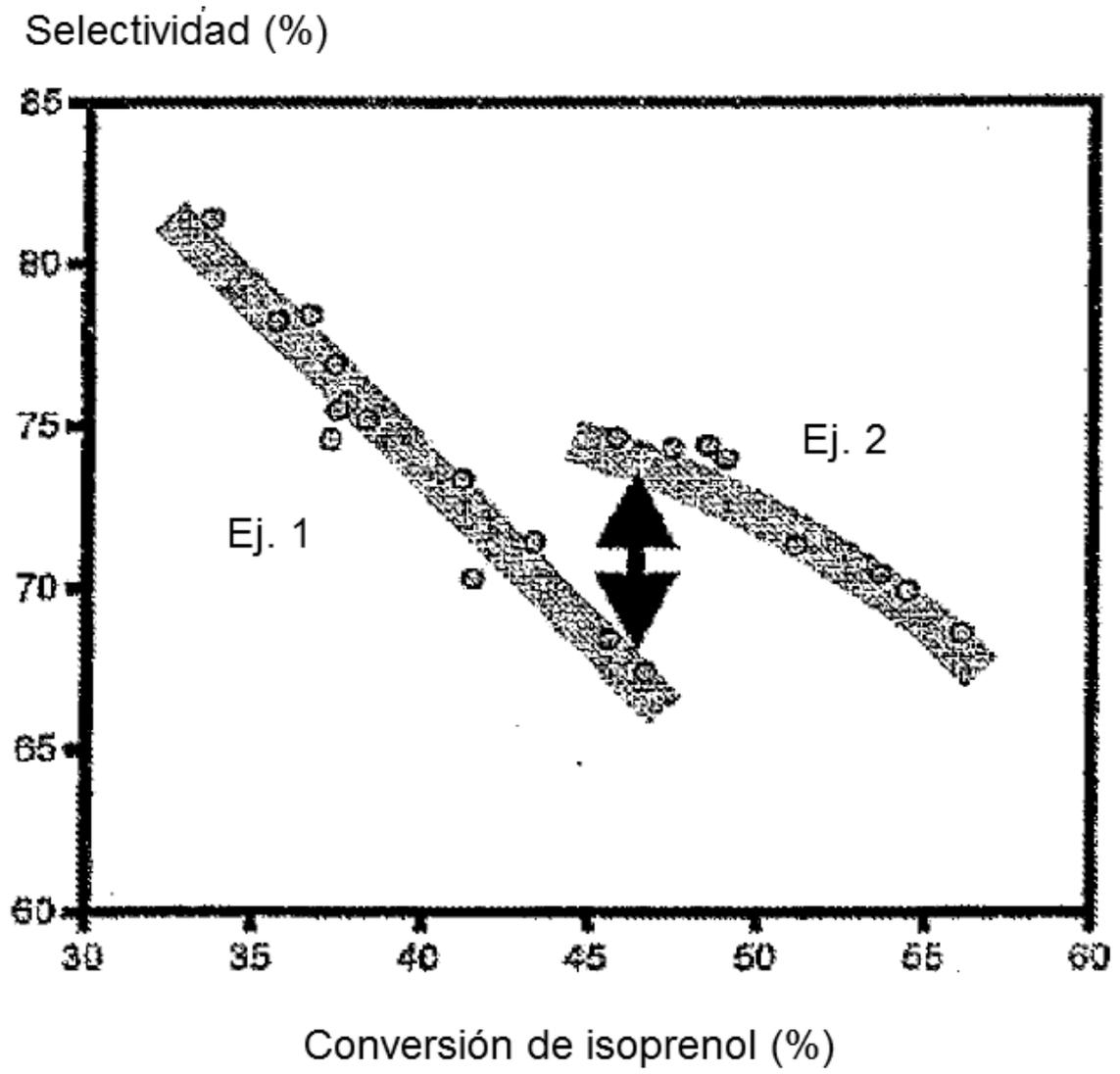


FIGURA 2

