



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 306 139**

51 Int. Cl.:
C07C 41/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05739798 .6**

86 Fecha de presentación : **17.05.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1748974**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.02.2007**

54 Título: **Procedimiento industrial para la producción de acetales en un reactor de lecho móvil simulado.**

30 Prioridad: **19.05.2004 PT 10312304**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **Universidade Do Porto**
Rua D. Manuel II
4050 345 Porto, PT

72 Inventor/es: **Egídio Rodrigues, Alírio y**
Tenedório Matos da Silva, Viviana Manuela

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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 industrial para la producción de acetales en un reactor de lecho móvil simulado.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento novedoso para la preparación continua de acetales a escala industrial en un reactor de lecho móvil simulado (SMBR).

Antecedentes de la invención

10 Los acetales con estructura química $R_2-CH-(O-R_1)_2$ son compuestos oxigenados producidos mediante la reacción entre un aldehído (R_2-CHO) y un alcohol (R_1-OH) en presencia de un catalizador ácido, según:



Tradicionalmente, la reacción se cataliza por ácidos carboxílicos o minerales (patentes US 2 519 540, US 5 362 918 y US 5 527 969). La desventaja de usar catalizadores solubles es que deben neutralizarse tras la reacción y separarse del producto. Por tanto, se usan catalizadores heterogéneos como resinas de intercambio iónico (tipo ácido) o zeolitas, que tienen la ventaja de separarse fácilmente del producto de reacción y de tener una larga duración (patentes EP 1167 333 A2 y US 4 579 979).

25 La síntesis de acetales es una reacción reversible. Con el fin de obtener rendimientos de acetal aceptables, el equilibrio debe desplazarse en la dirección de la síntesis de acetal. Se usan varios métodos para desplazar el equilibrio hacia la formación de acetal, tales como:

1. usar un gran exceso de uno de los reactivos, en general el alcohol, que entonces requiere la eliminación de ese exceso en una etapa de purificación del producto deseado (patente US 5 362 918);
- 30 2. usar un disolvente orgánico para eliminar el agua mediante destilación azeotrópica entre un disolvente y el agua o mediante extracción líquido-líquido, es necesaria una etapa adicional de separación para eliminar el disolvente del producto final (patentes US 2 519 540, US 4 579 979, US 5 362 918 y US 5 527 969);
- 35 3. usar separaciones reactivas con el fin de eliminar los productos del medio de reacción, siendo el procedimiento de destilación reactiva el más común (patente US 5 362 918).

Los procedimientos descritos anteriormente introducen alguna mejora en la producción de acetales; sin embargo, también tienen varias ventajas. En el primer método, la conversión del reactivo limitante aumenta pero disminuye el rendimiento de la reacción. El segundo presenta conversiones superiores pero es necesario usar un disolvente; en consecuencia, aumenta el coste de los materiales de partida y del equipo. La destilación reactiva no podría aplicarse a todos los sistemas, debido a la formación de azeótropos y/o a las volatilidades incompatibles de los reactivos y los productos. También es posible la formación de subproductos.

45 En los últimos tiempos, además de las aplicaciones bien conocidas de los acetales, se han considerado como aditivos de gasoil, principalmente el acetaldehído-dietilacetal. Está confirmado que el uso de acetales disminuye las emisiones de partículas y NO_x mientras que mantiene o mejora el índice de cetano y ayuda a la combustión de los productos finales, sin disminuir la calidad de la ignición (patentes DE 2 911 411, DE 3 136 030, WO 2001/181 154 A1, WO 2002/026 744 A1).

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra una representación esquemática del procedimiento de SMBR de la presente invención, en la que se introducen ambos reactivos (alcohol y aldehído) en una única corriente de alimentación.

55 La figura 2 muestra una segunda representación esquemática del procedimiento de SMBR de la presente invención, en la que se introducen los reactivos (alcohol y aldehído) en corrientes de alimentación diferentes.

La figura 3 muestra los perfiles de concentración interna en un SMBR a la mitad de un tiempo de cambio en el estado estacionario cíclico.

Sumario de la invención

65 El fin de la invención es proporcionar un procedimiento alternativo para la fabricación de acetales, logrando un 100% de conversión de aldehído, sin usar disolventes orgánicos adicionales y sin formación de subproductos.

Los acetales producidos mediante el procedimiento de la presente invención se usan en la formulación de perfumes y en la aromatización de bebidas alcohólicas. El acetal también encuentra un uso extendido como producto intermedio

para la síntesis de diversos compuestos químicos industriales usados para productos agrícolas y farmacéuticos (vitaminas y analgésicos). Particularmente el acetaldehído-dietilacetato se usa como disolvente y producto intermedio en el procedimiento en el que es necesaria la protección de los grupos carboxílicos de los aldehídos. El dietilacetato también se usa como aditivo de gasoil, dado que disminuye las emisiones de partículas y NO_x .

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento eficaz y continuo para la preparación de acetales que comprende la reacción simultáneamente de un aldehído alifático inferior con un alcohol alifático inferior en presencia de sólido ácido y la separación de los acetales producidos del agua formada en la unidad de SMBR.

Los sólidos ácidos, que deben ser simultáneamente catalizadores y adsorbentes selectivos, podrían ser resinas de intercambio iónico ácidas, zeolitas (Y, mordenitas, ZSM, ferrieritas), silicatos de alúmina (mormorillonitas y bentonitas) o hidrotalcitas. Ejemplos de resinas ácidas son Dowex 50 (Dow Chemical), Amberlite IR 120, Amberlyst A15 y A36 (Rohm & Haas), Lewatit (Bayer). Estos sólidos ácidos adsorben preferentemente agua en lugar de acetales. Alternativamente, es posible usar una mezcla de sólidos ácidos como catalizador y como adsorbente selectivo.

La tecnología de reactor de lecho móvil simulado se está aplicando recientemente para la preparación de ésteres a partir de ácidos carboxílicos, véase, por ejemplo, la patente estadounidense número 6 518 454 y la patente estadounidense número 6 476 239. En el procedimiento basado en el lecho móvil simulado, se usa la diferente afinidad del adsorbente sólido para separar los productos.

Más precisamente, la presente invención trata del procedimiento de preparación de acetales en un reactor de lecho móvil simulado, que comprende la reacción entre el alcohol y el aldehído en presencia de un sólido ácido (o una mezcla de un catalizador sólido ácido y un adsorbente selectivo) y la separación simultánea de los productos de reacción (acetal y agua) mediante adsorción.

Preferentemente, este procedimiento comprende las etapas siguientes:

I. alimentar una mezcla reactiva (alcohol y aldehído) y un desorbente (alcohol) a la unidad de SMBR, equipada con una serie de columnas empaquetadas con sólido ácido (o una mezcla de sólidos ácidos);

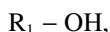
II. hacer reaccionar el alcohol con el aldehído para producir acetal y agua;

III. eliminar dos corrientes, una primera corriente líquida que comprende una solución de acetal en el desorbente (refino); una segunda corriente líquida que comprende el agua formada y el desorbente (extracto).

El reactor está equipado con varias aberturas de entrada y salida, y varias válvulas dispuestas de una manera tal que podría introducirse cualquier corriente de alimentación en cualquier columna y podría retirarse cualquier corriente de salida o efluente de cualquier columna. Durante el funcionamiento de la unidad de SMB, las columnas a las que se alimentan las corrientes de alimentación y desde las que se retiran las corrientes de salida se mueven periódicamente. Para lograr la separación de los productos de reacción, las ubicaciones de las corrientes de entrada y salida se mueven de manera intermitente en la dirección del flujo de líquido. El movimiento de manera intermitente de la abertura en la dirección del flujo de líquido simula la contracorriente del lecho o de los lechos del/de los sólido(s), por ejemplo, del catalizador sólido.

El reactor de lecho móvil simulado utilizado en la presente invención es un aparato conocido y comprende varias columnas por zona; cada columna está empaquetada con un sólido o una mezcla de sólidos. Tal como se representa en la figura 1 y en la figura 2, el reactor de SMB tiene normalmente 4 o 5 zonas.

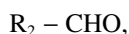
El alcohol inferior tiene la estructura química siguiente



en la que R_1 representa un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, lineal o ramificado.

Preferiblemente, el alcohol incluye un grupo tal como metilo, etilo, propilo y butilo. Ejemplos de estos alcoholes son metanol, etanol, propanol y butanol.

El aldehído inferior tiene la estructura química siguiente

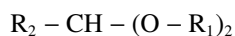


en la que R_2 representa un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, lineal o ramificado.

ES 2 306 139 T3

Preferiblemente, el aldehído incluye un grupo tal como metilo, etilo, propilo y butilo. Ejemplos de estos aldehídos son formaldehído, acetaldehído, propionaldehído y butiraldehído.

Por tanto, el acetal producido tiene la estructura química siguiente



en la que R_1 y R_2 son los grupos alquilo mencionados anteriormente.

El procedimiento de la invención produce acetales inferiores (C_3 - C_{24}) que tienen preferiblemente desde 3 hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo formaldehído-dimetilacetal, -dietilacetal, -dipropilacetal, -dibutilacetal; acetaldehído-dimetilacetal, -dietilacetal, -dipropilacetal, -dibutilacetal; propionaldehído-dimetilacetal, -dietilacetal, -dipropilacetal, -dibutilacetal; butiraldehído-dimetilacetal, -dietilacetal, -dipropilacetal, -dibutilacetal.

Los catalizadores sólidos ácidos normalmente son zeolitas, silicatos de alúmina, hidrotalcitas o resinas de intercambio iónico ácidas.

El adsorbente normalmente es un carbón activado, tamices moleculares, zeolitas, silicatos de alúmina, alúmina, silicatos o resinas de intercambio iónico ácidas.

El reactor de lecho móvil simulado utilizado en la presente invención es un aparato conocido y comprende de 1 a 6 columnas por zona; cada columna está empaquetada con un sólido o una mezcla de sólidos. Tal como se representa en la figura 1 y la figura 2, el reactor de SMB tiene normalmente 4 o 5 zonas. El reactor está equipado con varias aberturas de entrada y salida, y varias válvulas dispuestas de una manera tal que podría introducirse cualquier corriente de alimentación en cualquier columna y podría retirarse cualquier corriente de salida o efluente de cualquier columna. Durante el funcionamiento de la unidad de SMB, las columnas a las que se alimentan las corrientes de alimentación y desde las que se retiran las corrientes de salida se mueven periódicamente. Para lograr la separación de los productos de reacción, las ubicaciones de las corrientes de entrada y salida se mueven de manera intermitente en la dirección del flujo de líquido. El movimiento de manera intermitente de la abertura en la dirección del flujo de líquido simula la contracorriente del lecho o de los lechos del/de los sólido(s), por ejemplo, del catalizador sólido.

En la presente invención podrían introducirse dos corrientes (desorbente y una corriente de alimentación) o tres corrientes (desorbente y dos corrientes de alimentación) en la unidad de SMBR, en la que el desorbente es el mismo alcohol usado para producir el acetal.

El primer modelo de funcionamiento considera sólo una corriente de alimentación, tal como se muestra en la figura 1. La corriente de alimentación está constituida por aldehído puro, o una mezcla de alcohol y aldehído.

En el segundo modelo de funcionamiento, los dos reactivos se introducen en dos corrientes de alimentación, según la figura 2. Cada corriente de alimentación podría contener uno de los reactivos puros: una con el alcohol puro y la otra con el aldehído puro; o ambas corrientes de alimentación son mezclas de alcohol y aldehído, una más rica en el alcohol y la otra más rica en el aldehído.

Normalmente, el SMBR funciona a la temperatura desde aproximadamente 5°C hasta 150°C y a la presión desde aproximadamente 100 kPa hasta 3500 kPa.

Preferiblemente, el SMBR se mantiene a una temperatura de desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 70°C.

En el procedimiento de la presente invención, las corrientes de entrada/salida se desplazan periódicamente desde la posición P' hasta la posición P, denominándose este tiempo, tiempo de cambio.

El funcionamiento del SMBR permite el desplazamiento de las corrientes de entrada/salida, o bien hacia delante o bien hacia atrás, de una forma síncrona o asíncrona, dentro de un periodo de cambio.

Sección experimental

El reactor de lecho móvil simulado utilizado en la presente invención es un aparato conocido (patente US 2 985 589), que comprende varias columnas conectadas en serie; cada columna está empaquetada con un sólido o una mezcla de sólidos. Se introducen en la unidad dos o tres corrientes. Una de ellas es el desorbente que normalmente es el alcohol usado como reactivo para formar acetal; el desorbente se usa para regenerar el sólido en la primera zona. Los reactivos (alcohol y aldehído) podrían introducirse en una única corriente de alimentación (figura 1) o en dos corrientes de alimentación (figura 2). Los productos (acetal y agua) se extraen del reactor de lecho móvil simulado en dos corrientes líquidas; una primera corriente líquida que comprende una solución de acetal en el desorbente (refino), y una segunda corriente líquida que comprende el agua formada y el desorbente (extracto). Durante el funcionamiento de la unidad de SMBR, las aberturas a las que se alimentan las corrientes de alimentación y desde las que se retiran

las corrientes de salida se desplazan periódicamente en la dirección del flujo de líquido. El movimiento de manera intermitente de la abertura en la dirección del flujo de líquido simula la contracorriente entre el/sólido(s) y el líquido. El reactor está equipado con varias aberturas de entrada y salida, y una válvula rotativa o varias válvulas dispuestas de una manera tal que podría introducirse cualquier corriente de alimentación en cualquier columna y podría retirarse cualquier corriente de salida o efluente de cualquier columna. La posición de las corrientes de entrada/salida define las diferentes zonas que existen en el sistema SMBR, llevando a cabo cada una, una determinada función y conteniendo un número variable de columnas.

En la figura 1, la zona I está comprendida entre la abertura (D) de corriente de desorbente y la abertura (X) de corriente de extracto; la zona II está comprendida entre la abertura (X) de corriente de extracto y la abertura (F) de corriente de alimentación; la zona III está comprendida entre la abertura (F) de corriente de alimentación y la abertura (R) de corriente de refino; y la zona IV está comprendida entre la abertura (R) de corriente de refino y la abertura (Rec) de corriente de recirculación. Los reactivos (alcohol y aldehído) introducidos en la corriente (F) de alimentación se convierten dentro de las zonas II y III. En estas zonas, se lleva a cabo la separación de los productos formados (acetato y agua); el acetato se extrae de la abertura de refino y el agua se extrae de la abertura de extracto. Dado que los productos se extraen del medio de reacción a medida que se forman, el equilibrio se desplaza hacia la formación de productos. Por tanto, la conversión del aldehído aumenta hasta valores por encima del equilibrio termodinámico; siendo posible lograr la conversión completa (100%). El diseño satisfactorio de SMBR implica la correcta elección de las condiciones de funcionamiento, principalmente del periodo de tiempo de cambio y de las velocidades de flujo en cada sección de la unidad. La elección apropiada de estos parámetros garantizará la regeneración de sólido ácido (o mezcla de sólidos) que contiene el agua adsorbida, en la zona I; la generación del desorbente contaminado con acetato en la zona IV; y la conversión completa de los reactivos y la separación de los productos formados en las zonas II y III. Las velocidades de flujo para cada sección se facilitan mediante las expresiones siguientes: $Q_I = Q_{Rec} + Q_D$; $Q_{II} = Q_I - Q_X$; $Q_{III} = Q_{II} + Q_F$; $Q_{IV} = Q_{III} - Q_R = Q_{Rec}$. El tiempo de cambio, t^* , es el tiempo necesario para desplazar todas las aberturas desde la posición P' hasta la posición P. Este procedimiento de desplazamiento de las aberturas podría realizarse de manera síncrona o asíncrona.

El procedimiento de la presente invención podría realizarse en un amplio intervalo de temperatura y presión. La temperatura podría variar desde 5°C hasta 150°C; preferiblemente, desde 10°C hasta 70°C; y está limitada por los puntos de ebullición de los componentes a la presión de funcionamiento del SMBR. Normalmente la presión no es una cuestión crítica; a menos que se use para evitar la evaporación de los componentes. Por tanto, el intervalo de presión es desde presión atmosférica hasta 3500 kPa.

El procedimiento de SMBR representado esquemáticamente en la figura 2 es similar al descrito antes correspondiente a la figura 1. La principal diferencia es que se introduce una corriente de alimentación adicional en el sistema, lo que conduce a 5 zonas de funcionamiento. Esto permite que se introduzcan los reactivos por separado en el sistema; uno (el menos adsorbido) se porta en la corriente F y el otro (el más adsorbido) en la corriente F₂. Alternativamente, la corriente de alimentación F₁ puede ser una mezcla de reactivos más rica en el reactivo menos adsorbido y la corriente de alimentación F₂ es una mezcla más rica en el reactivo más adsorbido. El funcionamiento de este procedimiento de SMBR es similar al anterior: la regeneración del sólido ácido y el desorbente se lleva a cabo en las zonas I y V, respectivamente; y la conversión completa de reactivos y la separación de los productos formados se produce en las zonas II, III y IV.

Ejemplo

El procedimiento descrito en la presente invención se ilustra mejor mediante el siguiente ejemplo. Se analizaron las muestras en un cromatógrafo de gases y se separaron los compuestos en una columna capilar de sílice fundida, usando un detector de conductividad térmica para la detección de picos. El ejemplo se refiere a la síntesis de acetaldéhidodietilacetato a partir de etanol y acetaldéhído en un reactor de lecho móvil simulado, usando la resina de intercambio iónico ácida Amberlyst 15 como catalizador y como adsorbente selectivo. Para esta reacción, a temperatura ambiente y para una razón molar inicial de 2,2 de etanol/acetaldehído, la conversión de equilibrio es del 55%.

Novasep (Vandoeuvre-dès-Nancy, Francia) realizó los experimentos en SMBR en una unidad piloto LICOSEP 12-26. Se conectaron doce columnas Superformance SP 230 x 26 (longitud x d.i., mm), de Götec Labortechnik (Mühlthal, Alemania), empaquetadas con la resina ácida Amberlyst 15 (Rohm y Haas) a la unidad piloto de SMBR. Cada columna está envuelta con camisa para garantizar el control de la temperatura y las camisas están conectadas entre sí mediante tubos flexibles de silicona y a un baño con termostato (Lauda). Entre cada dos columnas hay una válvula de cuatro aberturas accionada mediante el sistema de control. Cuando es necesario, las válvulas permiten o bien el bombeo de las corrientes de alimentación/eluyente en el sistema o bien la retirada de las corrientes de extracto/refino. Cada una de las corrientes de entrada (alimentación y eluyente) y de salida (extracto y refino) se bombea mediante bombas de HPLC. La bomba de recirculación es una bomba de membrana de tres cabezales de desplazamiento positivo (Milton Roy, Pont St. Pierre, Francia) que puede suministrar velocidades de flujo de tan solo 20 ml/min hasta 120 ml/min. Los otros flujos (desorbente, extracto, alimentación y refino) se controlan mediante las cuatro bombas Merck - Hitachi (Merck-Hitachi modelos L-6000 y L-6200, Darmstadt, Alemania), conectadas a un ordenador mediante RS-232. La velocidad de flujo máxima en las bombas de corriente desorbida y de extracto es de 30 ml/min, mientras que en las bombas de corriente de alimentación y de refino es de 10 ml/min. La presión máxima permisible es de 6 MPa. Entre la columna duodécima y la primera hay una válvula de seis aberturas que se usa para recoger muestras para las mediciones del

perfil de concentración interna. El equipo tiene su propio software de control del procedimiento, que puede llevar a cabo las siguientes tareas:

- Cambiar las corrientes de entrada y salida a intervalos de tiempo regulares (tal como los asigne el usuario) abriendo y cerrando válvulas neumáticas de encendido y apagado;
- Mantener velocidades de flujo de sección estable y constante según se asignen;
- Mantener la presión de succión en la bomba de recirculación alrededor de un punto de referencia asignado por el usuario (usualmente 1500 kPa).

Cada columna se empaquetó con Amberlyst 15, con un diámetro de partícula promedio de 800 μm . La longitud, porosidad y densidad aparente de las columnas fueron de 23 cm, 0,4 y 390 kg/m^3 , respectivamente. Se llevaron a cabo experimentos de trazador en todas las columnas con el fin de determinar el número de Peclet (Pe), lo que permite la evaluación de los efectos de dispersión axial. El valor promedio calculado para las doce columnas en el intervalo de velocidades de flujo usado en el SMBR es $\text{Pe} = 300$.

La corriente de alimentación fue una mezcla de etanol (30%) / acetaldehído (70%) y el desorbente fue etanol (99,5%). Las velocidades de flujo fueron $Q_D = 50,0$ ml/min; $Q_F = 10$ ml/min; $Q_R = 25$ ml/min; $Q_X = 35$ ml/min y $Q_{\text{rec}} = 20$ ml/min. El tiempo de cambio se fijó a 3,70 minutos y se usaron tres columnas por zona (figura 1). Se lograron los perfiles de concentración interna a la mitad del tiempo de cambio tras el estado estacionario cíclico tal como se muestra en la figura 3. Es posible observar que el acetaldehído se convierte de manera prácticamente completa, lo que significa que la conversión es de casi el 100%. Tal como se mencionó anteriormente, los productos se extraen en diferentes corrientes; el dietilacetil se porta en la corriente de refino y el agua en el extracto. El producto obtenido en un reactor de adsorción de lecho fijo (FBAR) que funciona en el estado estacionario se compara con el producto de refino obtenido en el SMBR, en lo que se refiere al porcentaje en peso, en la tabla siguiente:

Procedimiento	Etanol	Acetaldehído	Dietilacetil	Agua
FBAR	31,89%	12,50%	48,25%	7,36%
SMBR	28,74%	0,08%	71,04%	0,14%

La conversión del acetaldehído a la salida del FBAR es del 54,5%, próximo al valor de equilibrio. Para el SMBR, la conversión es del 99,7%. Además, el producto de refino obtenido en el SMBR contiene el 71% de dietilacetil con una pureza en peso del 99,7% sin etanol (98,4% molar); mientras que el producto del FBAR contiene el 48% de dietilacetil con una pureza en peso del 70,8% sin etanol (37,1% molar).

Bibliografía

T. Aizawa, H. Nakamura, K. Wakabayashi, T. Kudo, H. Hasegawa, "Process for Producing Acetaldehyde Dimethylacetil", patente estadounidense número 5 362 918 (1994).

J. Andrade, D. Arntz, G. Prescher, "Method for Preparation of Acetals", patente estadounidense número 4 579 979 (1986).

L.W. Blair, S.T. Perri, B.K. Arumugam, B.D. Boyd, N.A. Collins, D.A. Larkin, C.W. Sink, "Preparation of Esters of Carboxylic Acids", patente estadounidense número 6 518 454 (2003).

L.W. Blair, E.B. Mackenzie, S.T. Perri, J.R. Zoeller, B.K. Arumugam, "Process for the preparation of Ascorbic Acid", patente estadounidense número 6 476 239 (2002).

K. Boennhoff, "1,1-Diethoxyethane as Diesel Fuel", patente alemana número 2 911 411 (1980).

K. Boennhoff, "Method for enhancing the ignition performance of diallcoxyalkanes used as diesel fuel, in particular 1,1-diethoxyethane", patente alemana número 3 136 030 (1983).

V. Boesch, J.R. Herguijuela, "Process and Manufacturing Equipment for Preparing Acetals and Ketals", patente europea número 1167 333 A2 (2001).

P.L. Bramwyche, M. Mudgan, H.M. Stanley, "Manufacture of Diethyl Acetal", patente estadounidense número 2 519 540 (1950).

A. Golubkov, "Motor Fuel for Diesel Engines", patente WO número 2001/0 181 154 A1 (2001).

ES 2 306 139 T3

A. **Golubkov**, I. **Golubkov**, “Motor Fuel for Diesel, Gas-Turbine and Turbojet Engines”, patente estadounidense número 2002/0 026 744 A1 (2002).

5 M.M. **Kaufhold**, M.T. **El-Chabawi**, “Process for Preparing Acetaldehyde Diethyl Acetal”, patente estadounidense número 5 527 969 (1996).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de acetales usando un sistema de reactor de lecho móvil simulado (SMBR) para llevar a cabo la conversión de reactivos que son aldehído y alcohol en presencia de un sólido ácido (o mezcla de sólidos ácidos: catalizadores y adsorbentes) y, simultáneamente, la separación de los productos de reacción (acetal y agua) mediante adsorción selectiva.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende las etapas siguientes:

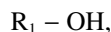
I. alimentar una mezcla reactiva que es alcohol y aldehído y un desorbente (alcohol) a la unidad de SMBR, equipada con una serie de columnas empaquetadas con sólido ácido (o una mezcla de sólidos ácidos);

II. hacer reaccionar el alcohol con el aldehído para producir acetal y agua;

III. eliminar dos corrientes, una primera corriente líquida que comprende una solución de acetal en el desorbente (refino); una segunda corriente líquida que comprende el agua formada y el desorbente (extracto).

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el reactor de lecho móvil simulado comprende 4 o 5 zonas, y cada zona tiene varias columnas.

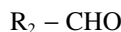
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 o 3, el alcohol usado como reactivo tiene la estructura química siguiente



en la que R_1 representa un grupo alquilo C_1 - C_8 , lineal o ramificado.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, el alcohol citado puede ser metanol, etanol, propanol o butanol.

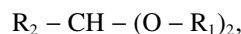
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 o 3, el aldehído usado como reactivo tiene la estructura química siguiente



en la que R_2 representa un grupo alquilo C_1 - C_8 , lineal o ramificado.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, el aldehído citado puede ser formaldehído, acetaldehído, propionaldehído o butiraldehído.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, el acetal producido tiene la estructura química siguiente



en la que R_1 y R_2 son los grupos alquilo mencionados anteriormente.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, el acetal citado puede ser formaldehído-dimetilacetal, -dietilacetal, -dipropilacetal, -dibutilacetal; acetaldehído-dimetilacetal, -dietilacetal, -dipropilacetal, -dibutilacetal; propionaldehído-dimetilacetal, -dietilacetal, -dipropilacetal, -dibutilacetal; butiraldehído-dimetilacetal, -dietilacetal, -dipropilacetal o -dibutilacetal.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, el catalizador sólido ácido se selecciona de zeolitas, silicatos de alúmina, hidrotalcitas o resinas de intercambio iónico ácidas.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, el adsorbente se selecciona de carbón activado, tamices moleculares, zeolitas, silicatos de alúmina, alúmina, silicatos o resinas de intercambio iónico ácidas.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que podrían introducirse dos corrientes (desorbente y una corriente de alimentación) o tres corrientes (desorbente y dos corrientes de alimentación) en la unidad de reactor de lecho móvil simulado, en el que el desorbente es el mismo alcohol usado para producir el acetal.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la corriente de alimentación es una corriente de aldehído puro, o una mezcla de alcohol y aldehído, en el que sólo se introduce una corriente de alimentación en el sistema.

14. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que las corrientes de alimentación son dos corrientes separadas de reactivos puros (alcohol y aldehído), o dos mezclas de reactivos, una más rica en el alcohol y la otra más rica en el aldehído, cuando se usan dos corrientes de alimentación.

ES 2 306 139 T3

15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el reactor de lecho móvil simulado se hace funcionar a una temperatura de desde 5°C hasta 150°C a una presión de desde 100 kPa hasta 3500 kPa.

5 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que el reactor de lecho móvil simulado se hace funcionar a una temperatura de desde 5°C hasta 70°C.

17. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las corrientes de entrada/salida se desplazan periódicamente desde la posición P' hasta la posición P, denominándose este tiempo, tiempo de cambio.

10 18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que las corrientes de entrada/salida se desplazan, o bien hacia delante o bien hacia atrás, de una forma síncrona o asíncrona, dentro de un periodo de cambio.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

