



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 109 840**

② Número de solicitud: 9400615

⑤ Int. Cl.⁶: B01J 27/18

C01B 25/34

C07C 1/24

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **22.03.94**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.98**

Fecha de concesión: **02.07.98**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.08.98**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.08.98

⑰ Titular/es: **Universidad de Córdoba
Alfonso XIII, 13
14001 Córdoba, ES**

⑱ Inventor/es: **Jiménez Sanchidrian, César y
Romero Salguero, Francisco José**

⑳ Agente: **Ungría Goiburu, Bernardo**

⑳ Título: **Nuevos catalizadores a base de ortofosfato de magnesio, procedimiento para su preparación y aplicaciones.**

㉑ Resumen:

Nuevos catalizadores a base de ortofosfato de magnesio, procedimiento para su preparación y aplicaciones.

Los catalizadores responden a la fórmula $X_mMg_n(PO_4)_p$ en la que X es un catión metálico alcalino seleccionado entre sodio, litio y potasio; y $m = 0$ ó 1 , $n = 1$ ó 3 y $p = 1$ ó 2 con ciertas condiciones.

El procedimiento comprende: (a) reacción de cloruro de magnesio con hidrogenofosfato de sodio a pH 9 y temperatura ambiente; (b) adición al medio de reacción de (a) de un carbonato de metal alcalino calentando a 60-80°C durante unas 5 horas; y (c) calcinación del sólido obtenido para producir compuestos de fórmula $XMgPO_4$ en que $X=Na, Li, K$. Si se suprime la etapa (b) del procedimiento se obtiene $Mg_3(PO_4)_2 \cdot yH_2O$ en que $y=22,8$ ó 5 .

Estos productos son útiles como catalizadores en procesos de deshidrogenación y deshidratación de alcoholes, de condensación aldólica y de transferencia de hidrógeno.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Nuevos catalizadores a base de ortofosfato de magnesio, procedimiento para su preparación y aplicaciones.

5

Campo técnico de la invención

La presente invención se centra dentro del campo técnico de la catálisis aplicada a la Química Orgánica.

Más concretamente, la presente invención se refiere a la obtención de unos catalizadores a base de ortofosfato de magnesio con capacidad para conseguir selectivamente la deshidratación de alcoholes a olefinas o la deshidrogenación de alcoholes a compuestos carbonílicos.

Estado de la técnica anterior a la invención

15

En la bibliografía de Catálisis aplicada a la Química Orgánica aparecen continuas referencias a sólidos que aceleran y promueven reacciones clásicas o promueven otras nuevas que no eran conocidas cuando los reactivos se mezclaban en fase homogénea. Este es un campo que presenta enorme interés industrial, tanto desde el punto de vista de la Catálisis como de la Síntesis Orgánica.

20

Así, pueden encontrarse multitud de referencias a sólidos catalíticos clásicos a base de SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlPO_4 , MgO , ZnO , etc. que han sido aplicados a diversos procesos orgánicos relacionados con transformaciones petroquímicas (isomerización, craqueo, polimerización, etc.) o con síntesis orgánica (reacciones de condensación, reacciones de oxidación, etc.). En muchos casos estos sólidos han sido también aplicados como soportes de metales para la fabricación de catalizadores de hidrogenación.

25

Muchos sólidos han sido aplicados a la deshidratación de alcoholes en fase gaseosa, como SiO_2 , Al_2O_3 , AlPO_4 , zeolitas. [(1) WINTERBOTTON, J.M., "Catalysis", vol. 4, p. 141. Royal Society of Chemistry, London, 1980. (2) PINES, H. and MANASSEN, J., Adv. Catal. 16, 49 (1966). (3) CAMPELO, J.M., Tesis Doctoral "Deshidratación de alcoholes en fase gaseosa catalizada por sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina", Madrid, Julio 1977], obteniendo, en general, buenos rendimientos. También diversos óxidos de metales han sido aplicados a la oxidación de alcoholes en fase gaseosa como Fe_2O_3 , MgO , ZnO , CaO , CuO , [(4) HINO, M. and ARATA, K., Chemistry Letters 1737 (1990). (5) LIN, Y.-M., WANG, I. and YEH, C., Applied Catalysis 41, 53 (1988). (6) JODRA, L.G., GARCIA-OCHOA, F., ARACIL, J. and MUÑOZ, V., Afinidad, 181 (1985). (7) STOBBE, D. E., BUREN, F.R., GROENENDIJK, P.E., VAN DILLEN, A.J. and GEUS, J.W., J. Mater. Chem. I (4), 539 (1991). (8) HUDLICKY, M., "Oxidations in Organic Chemistry", ACS, Monograph 186, American Chemical Society, USA, 1990], produciendo compuestos carbonílicos en proporciones variables según el catalizador y proceso en el que se aplican. Un inconveniente de este tipo de sólidos suele ser la facilidad con que sufren carbonatación al ambiente y la producción de grandes depósitos carbonados durante la reacción. Estas dos características promueven la desactivación rápida del catalizador. Por otro lado, en muchos casos, la selectividad en productos de deshidratación o deshidrogenación no es buena. El ortofosfato de magnesio que se describe en esta memoria supera estos inconvenientes y la misma masa de sólido puede ser aplicada a deshidrogenación o deshidratación con tan solo introducir pequeñas variaciones durante su síntesis.

45

Siguiendo dentro del contexto técnico referido en los párrafos anteriores el solicitante ha obtenido unos catalizadores a base de ortofosfato de magnesio que, entre otras aplicaciones, permiten la deshidratación y deshidrogenación selectiva de alcoholes a olefinas y compuestos carbonílicos respectivamente.

50

El solicitante en sus búsquedas bibliográficas no ha podido encontrar ninguna referencia en la que se describa la síntesis y/o aplicación de dichos ortofosfatos de magnesio.

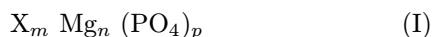
Descripción detallada de la invención

55

La presente invención, tal y como se indica en su enunciado, se refiere a nuevos catalizadores a base de ortofosfatos de magnesio, al procedimiento para su preparación y a sus aplicaciones en diferentes procesos catalíticos de gran interés en el campo de la Química Orgánica.

60

Los referidos catalizadores a base de ortofosfato de magnesio de la presente invención responden a la siguiente fórmula general:



ES 2 109 840 B1

en la que X representa un catión de un metal alcalino seleccionado entre sodio, litio y potasio; m representa 0 ó 1; n representa 1 ó 3 y p representa 1 ó 2, con las siguientes condiciones:

$$\begin{array}{llll} 5 & n = 3 & \text{cuando} & m = 0 \\ & n = 1 & \text{cuando} & m = 1 \\ & p = 2 & \text{cuando} & m = 0 \text{ y } n = 3 \\ & p = 1 & \text{cuando} & n = 1 \text{ y } m = 1. \end{array}$$

10 Por lo tanto, la fórmula (I) representa en concreto los siguientes ortofosfatos de magnesio: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, NaMgPO_4 , LiMgPO_4 , y KMgPO_4 .

Estos ortofosfatos de magnesio son sólidos blancos, estables hasta los 800°C , que poseen unas propiedades catalíticas peculiares y difíciles de encontrar en otros catalizadores de la técnica anterior.

15 Además, estos productos son susceptibles de cambios espectaculares desde el punto de vista estructural, de actividad y selectividad en función de ligeras modificaciones de las condiciones operativas durante su procedimiento de obtención.

20 El procedimiento de obtención de estos catalizadores comprende esencialmente la reacción de cloruro de magnesio hexahidrato ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con hidrogeno fosfato de sodio (Na_2HPO_4) en medio acuoso a un pH de 9, a temperatura ambiente y durante 24 horas aproximadamente, con continua agitación, tras lo cual se obtiene un sólido correspondiente al ortofosfato de magnesio. Este sólido se somete a un proceso de calcinación controlada de la siguiente manera: una hora a 200°C , una hora a 300°C , una hora a 400°C y una hora a 500°C y, posteriormente, el producto obtenido en la fase que se desee se deja enfriar a temperatura ambiente y se almacena.

El ortofosfato de magnesio así obtenido puede cristalizar con 22, 8 ó 5 moléculas de agua en función de la temperatura de calcinación, según ha podido determinarse por estudios de difracción de Rayos-X.

30 El sólido $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se obtiene tras las 24 horas de reposo en las que el pH cambió de 9 a 4 (situación A). Este sólido, una vez seco y calcinado a 200°C durante una hora permite obtener $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

35 Si llegando a la situación A se repone el pH a 9 de nuevo, el sólido obtenido, una vez seco, es $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. La calcinación de este nuevo sólido a 200°C durante una hora permite obtener $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

40 Para la obtención de los ortofosfatos de magnesio de fórmula XMgPO_4 en la que $X = \text{Na}, \text{Li}$ o K , se sigue un proceso similar al descrito anteriormente que comprende esencialmente la reacción de cloruro de magnesio hexahidrato ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con hidrogenofosfato de sodio (Na_2HPO_4) en medio acuoso a un pH de 9 a temperatura ambiente y durante 24 horas aproximadamente con continua agitación, seguida de la adición del correspondiente carbonato de metal alcalino de fórmula X_2CO_3 (en que X es el definido anteriormente) con agitación y calentamiento a una temperatura de $60\text{-}80^\circ\text{C}$ durante unas 5 horas para obtener un sólido que se somete a un proceso de calcinación controlada de la siguiente forma: una hora a 200°C , una hora a 300°C , una hora a 400°C y una hora a 500°C , tras lo cual el producto calcinado se deja enfriar a temperatura ambiente y se almacena.

50 La estructura de estos sólidos durante la calcinación se ha determinado también mediante estudios de Difracción de Rayos X, comprobándose que tras diversos productos en forma de fosfatos de magnesio diferentemente hidratados y clorocarbonatos intermedios se llega finalmente a 500°C a la especie $\alpha\text{-NaMgPO}_4$, sin agua de cristalización en la molécula.

55 Los sólidos obtenidos por el procedimiento descrito anteriormente son sólidos cristalinos hasta los 200°C pero a medida que aumenta la temperatura de calcinación va disminuyendo considerablemente la cristalinidad haciéndose amorfos a temperaturas superiores a los 400°C . El único de los citados productos que mantiene su cristalinidad a estas temperaturas es el $\alpha\text{-NaMgPO}_4$ que se mantiene estable en esta fase hasta 800°C .

60 En general, frente al $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ se observa que los productos de fórmula XMgPO_4 tienen una mayor estabilidad estructural y unas propiedades catalíticas diferentes.

Otro tratamiento que afecta a la estructura cristalina del catalizador y a sus propiedades catalíticas

es el lavado de los mismos.

Así, por ejemplo, el α -NaMgPO₄ que es capaz de conservar su estructura cristalina a temperaturas superiores se hace amorfo cuando se lava abundantemente con agua (hasta la desaparición de Cl⁻ en las aguas de lavado) modificándose sus propiedades catalíticas.

Sin embargo, cuando se cambia la atmósfera en la que se realiza la calcinación no se aprecian modificaciones apreciables en la estructura de los sólidos, ni éstos presentan propiedades catalíticas nuevas. Así, los sólidos obtenidos por calcinación, con el mismo gradiente de temperaturas, en corriente de oxígeno, de nitrógeno o de aire, del orden de 50 ml/min en cada caso, presentan similares características a los que han sido calcinados en una mufla.

Los ortofosfatos de magnesio obtenidos por el procedimiento de la invención tienen una superficie específica comprendida entre 5 m²/g y 40 m²/g; una acidez superficial, determinada por adsorción de ciclohexilamina en ciclohexano, comprendida entre 1 x 10⁻⁵ mol/g y 6 x 10⁻⁵ mol/g; y una basicidad, determinada por adsorción de fenil en ciclohexano comprendida entre 5 x 10⁻⁶ y 2 x 10⁻⁵ mol/g.

Los productos de fórmula Mg₃(PO₄)₂, y H₂O (y = 22, 8 y 5) tienen la propiedad de deshidratar alcoholes a olefinas con un excelente rendimiento (> 70%). Asimismo, solos o mezclados con AlPO₄, permiten efectuar reacciones de condensación aldólica con excelente rendimiento siendo de destacar la capacidad para obtener 1, 3, 5-trifenilbenceno por trimerización de acetofenona en un solo paso, lo que no es fácil de conseguir por otros procedimientos convencionales. En contrapartida, estos productos poseen una escasa capacidad deshidrogenante de alcoholes para obtener compuestos carbonílicos. Por su parte, los productos de fórmula XMgPO₄ en estado cristalino poseen una excelente capacidad deshidrogenante para convertir alcoholes en aldehídos o cetonas, la cual desaparece tras hidratarse y hacerse amorfos por lavado con agua, para transformarse en una capacidad deshidratante para convertir selectivamente dichos alcoholes en sus correspondientes olefinas, en condiciones similares a las que efectuaban la otra transformación.

El NaMgPO₄ solo o mezclado con AlPO₄, es también capaz de efectuar reacciones de condensación aldólica como ya se comentó para el Mg₃(PO₄)₂. y H₂O.

Por último hay que indicar que los diferentes ortofosfatos de magnesio de fórmula general (I) obtenidos por el procedimiento de la invención son capaces de catalizar procesos de transferencia de hidrógeno tanto en fase líquida como gaseosa.

Modos de realización de la invención

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, no limitativos de su alcance.

Ejemplos de síntesis de ortofosfatos de magnesio

Ejemplo 1

Síntesis de ortofosfato de sodio y magnesio

Se disolvieron 232 g de MgCl₂.6H₂O y 115 g de Na₂HPO₄ en 600 ml de agua bidestilada y, sobre esta disolución, se hizo gotear una disolución de NaOH en agua 3M, agitando continuamente, hasta que el pH alcanzó el valor de 9. Se dejó reposar la mezcla de reacción durante 24 horas y se controló el valor del pH para mantenerlo a 9 durante este tiempo, añadiendo más solución de NaOH 3M. A continuación, se añadieron 20 g de Na₂CO₃ y se agitó la mezcla, calentando a 70°C durante 5 horas. Seguidamente se dejó enfriar a temperatura ambiente y se mantuvo en reposo durante 24 horas. El sólido obtenido se filtró y se secó a temperatura ambiente. Posteriormente, se sometió al siguiente proceso de calcinación al aire escalonada: 1 h a 200°C, 1 h a 300°C, 1 h a 400°C y 1 h a 500°C. Se obtuvieron así 100 g de un sólido que se dejó enfriar a temperatura ambiente y se almacenó.

La estructura de este sólido se determinó por difracción de Rayos-X, en un aparato Siemens D500 que utilizaba la radiación CuK α , y resultó ser α -NaMgPO₄ por comparación con los valores indicados en las tablas ASTM correspondientes.

Siguiendo este mismo procedimiento de síntesis se obtuvieron otros sólidos variando la cantidad de

ES 2 109 840 B1

Na_2CO_3 añadido entre 0.5 y 121 g por cada 100 g de sólido a obtener. Los mejores resultados de actividad catalítica se obtuvieron con los sólidos a los que se añadió entre 10 y 60 g por cada 100 g de producto a obtener. En estos casos no se observaron diferencias estructurales dignas de mención.

5 Ejemplo 2

Síntesis de ortofosfato de litio y magnesio

Se siguió exactamente el procedimiento descrito en el ejemplo 1, pero empleando Li_2CO_3 en vez de
10 Na_2CO_3 .

Ejemplo 3

Síntesis de ortofosfato de potasio y magnesio

15 Se siguió exactamente el procedimiento descrito en el ejemplo 1, pero empleando K_2CO_3 en vez de Na_2CO_3 .

Ejemplo 4

20 *Síntesis de ortofosfato de magnesio*

Se siguió el procedimiento descrito en el ejemplo 1 pero eliminando la parte correspondiente a la adición del Na_2CO_3 .

25 Se disolvieron 232 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 115 g de Na_2HPO_4 en 600 ml de agua bidestilada y, sobre esta disolución se hizo gotear una disolución de NaOH en agua 3 M, agitando continuamente, hasta que el pH alcanzó el valor de 9. La mezcla de reacción se dejó en reposo 24 horas, durante las cuales el pH cambió a $\text{pH} = 4$ (el sólido así obtenido se caracterizó como $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Se repone NaOH de nuevo hasta
30 alcanzar el valor de $\text{pH} = 9$ (en este punto, el sólido caracterizado es $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$). Si el sólido $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se calcina a 200°C durante una hora se transforma en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Si el sólido $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ se calcina a 200°C durante una hora el sólido obtenido es $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Ejemplos de las aplicaciones catalíticas de los ortofosfatos de magnesio

35 Ejemplo 5

Reacciones de deshidratación y deshidrogenación de alcoholes

40 Se estudió la reacción de conversión de ciclohexanol en ciclohexeno y ciclohexanona en presencia de algunos de los catalizadores de la invención. La reacción se llevó a cabo en un reactor de flujo, empleando una cantidad de catalizador de 4 g y en las siguientes condiciones operativas:

- Flujo de alimentación: 0,47 ml/min
- 45 - Flujo de N_2 portador: 100 ml/min
- Temperatura de reacción: 500°C
- Catalizador calcinado a 500°C .

50 Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1

Catalizador	Conversión total (%)	Selectividad ciclohexeno	Selectividad ciclohexanona
LiMgPO_4	68,2	0,02	0,96
NaMgPO_4	68,4	0,01	0,99
KMgPO_4	31,5	0,01	0,98

ES 2 109 840 B1

Aunque evidentemente la conversión con el KMgPO_4 es claramente inferior a la de los otros dos catalizadores, en los tres casos la selectividad a ciclohexanona es excelente.

En la siguiente Tabla 2 se indican los resultados obtenidos en la conversión de diferentes alcoholes empleando las mismas condiciones que para la Tabla 1 con catalizador de NaMgPO_4 .

TABLA 2

Alcohol	Conversión total (%)	Selectividad al compuesto carbonílico
1-Propanol	6.0	0.79 (propanal)
1-Butanol	15.3	0.88 (butanal)
Isobutanol	29.9	0.98 (isobutanal)
1-Hexanol	22.6	0.88 (hexanal)
1-Octanol	28.7	0.93 (octanal)
Isopropanol	37.6	0.95 (propanona)
2-Butanol	50.7	0.99 (2-butanona)
2-Pentanol	54.2	0.97 (2-pentanona)
Alc. bencílico	12.5	0.98 (benzaldehido)

Como puede apreciarse, tanto las conversiones como las selectividades obtenidas son excelentes. En las mismas condiciones de reacción llevadas a cabo con catalizadores convencionales como SiO_2 , Al_2O_3 o AlPO_4 , no se consiguió deshidrogenar los mencionados alcoholes.

Por otra parte, tal y como puede apreciarse en la siguiente Tabla 3, cuando el catalizador $\alpha\text{-NaMgPO}_4$ se lava abundantemente con agua, antes de ser aplicado al reactor en las condiciones preestablecidas, pierde su cristalinidad y su capacidad deshidrogenante produciendo de forma prácticamente selectiva la olefina en vez del compuesto carbonílico.

TABLA 3

Catalizador	Conversión total (%)	Selectividad ciclohexeno	Selectividad ciclohexanona
NaMgPO_4	64.0	0.01	0.99
NaMgPO_4 lavado	98.9	0.85	0.13

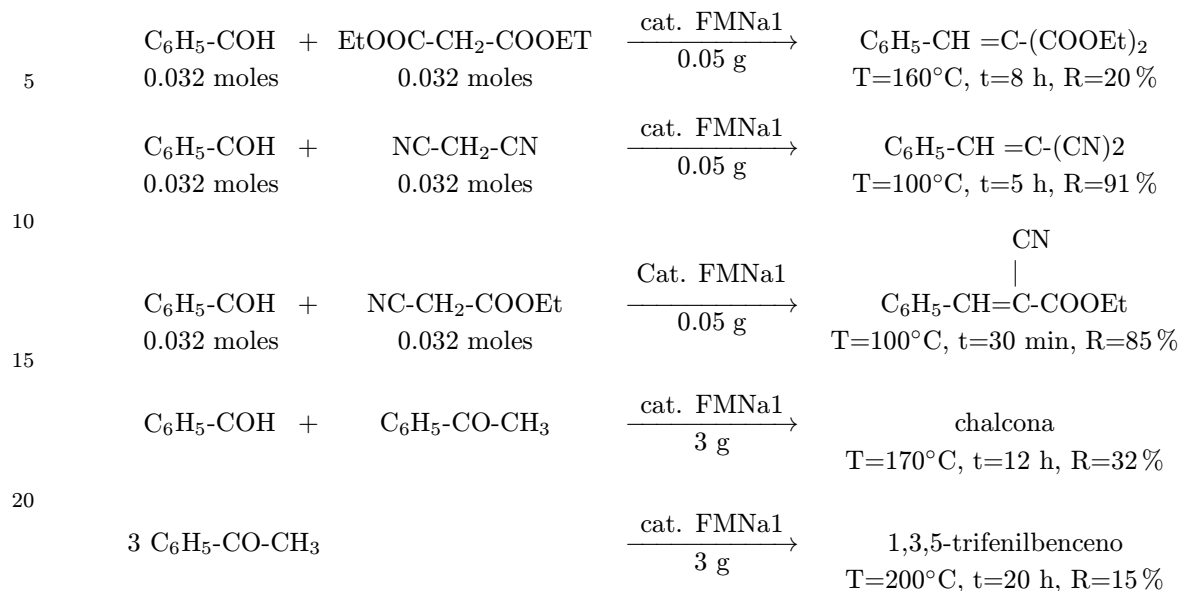
Ejemplo 6

Reacciones de condensación aldólica

En el siguiente Esquema de reacciones y condiciones operativas se ilustran los resultados de algunas reacciones de condensación aldólica empleando como catalizadores $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 22, 8, 5$) y NaMgPO_4 solos o mezclados con AlPO_4 . Las reacciones se llevaron a cabo en fase seca:

ES 2 109 840 B1

ESQUEMA



La actividad más sorprendente es la que presentan para formar 1,3,5-trifenilbenceno, por trimerización de la acetofenona. Este producto no es fácil de obtener por otros procedimientos y aquí se obtiene en un solo paso.

Los rendimientos obtenidos con el catalizador FM o el FM mezclado con AlPO_4 son inferiores a los que se aportan arriba y no merecen ser destacados

Ejemplo 7

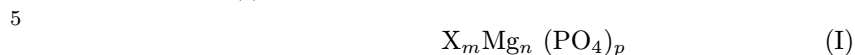
Reacciones de transferencia de hidrógeno

Estos sólidos catalizan procesos de transferencia de hidrógeno, en fase líquida y en fase gaseosa. En fase líquida reducen nitrobenzono a anilina (nitrobenzono: 1 ml, cantidad de catalizador: 2 g, temperatura de reacción: 170°C, tiempo: 15 horas, rendimiento: 60 %), utilizando el ester de Hantzsch como dador, o en fase gaseosa convierten 2-butanona en 2-butanol aprovechando la reacción inversa de deshidrogenación de isopropanol a acetona.

En fase gaseosa, se colocaron en el reactor 4 g de catalizador FMNa1, flujo de $\text{N}_2 = 100 \text{ ml/min}$, $T = 773 \text{ K}$, alimentación 1:1 molar de 2-propanol y 2-butanona en éter etílico (20 % en volumen) o en agua (20 % en volumen), con un caudal de 0.47 ml/min. Tras 80 minutos de reacción los rendimientos obtenidos en éter etílico son 69 % en 2-butanol y 12 % en acetona, y en agua 44 % en 2-butanol y 39 % en acetona.

REIVINDICACIONES

1. Nuevos catalizadores a base de ortofosfato de magnesio, **caracterizados** porque tienen la siguiente fórmula general (I):



en la que X representa un catión de un metal alcalino seleccionado entre sodio, litio y potasio; m representa 0 ó 1; n representa 1 ó 3 y p representa 1 ó 2, con las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} n &= 3 & \text{cuando} & & m &= 0 \\ n &= 1 & \text{cuando} & & m &= 1 \\ p &= 2 & \text{cuando} & & m &= 0 \text{ y } n = 3 \\ p &= 1 & \text{cuando} & & n &= 1 \text{ y } m = 1 \end{aligned}$$

los cuales son sólidos blancos estables hasta temperatura de 800°C.

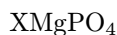
2. Nuevo catalizador, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque tiene la fórmula $Mg_3(PO_4)_2$.

3. Nuevo catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque tiene la fórmula $NaMgPO_4$.

4. Nuevo catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque tiene la fórmula $LiMgPO_4$.

5. Nuevo catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque tiene la fórmula $KMgPO_4$.

6. Procedimiento de preparación de catalizadores a base de ortofosfato de magnesio de fórmula general



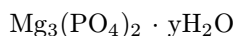
en la que X representa un catión metálico seleccionado entre sodio, litio y potasio; cuyo procedimiento está **caracterizado** porque comprende:

a) hacer reaccionar cloruro de magnesio con hidrogenofosfato de sodio en medio acuoso, a pH 9 y a temperatura ambiente durante unas 24 horas con agitación constante;

b) adición al medio de reacción de la etapa anterior del correspondiente carbonato de metal alcalino de fórmula X_2CO_3 , en la que X tiene el significado dado anteriormente, con agitación y calentamiento a una temperatura comprendida entre 60 y 80°C durante unas 5 horas para producir un producto sólido que se filtra y seca a temperatura ambiente;

c) someter el sólido obtenido en la etapa anterior a un proceso de calcinación controlada de la siguiente forma: una hora a 200°C, una hora a 300°C, una hora a 400°C, y una hora a 500°C para obtener el producto deseado.

7. Procedimiento de preparación de catalizadores a base de ortofosfato de magnesio de fórmula:



en la que y representa 2, 8 ó 5; cuyo procedimiento está **caracterizado** porque comprende:

a) hacer reaccionar cloruro de magnesio con hidrogenofosfato de sodio en medio acuoso, a pH 9 y a temperatura ambiente con agitación constante, y posterior reposo durante 24 horas, durante las cuales el pH baja 4, para obtener un sólido que se filtra y se seca a temperatura ambiente y que es $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$;

b) someter el sólido obtenido en la etapa anterior a un proceso de calcinación controlada a 200°C durante una hora para transformarse en $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$; y/o

c) someter nuevamente a pH = 9 el producto obtenido en la etapa (a) y secarlo para obtener $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ que al someterlo a calentamiento a 50-70°C se transforma en $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

ES 2 109 840 B1

8. Aplicación del producto de fórmula $Mg_3(PO_4)_2 \cdot yH_2O$ en la que $y = 22, 8$ ó 5 , como catalizador en los procesos de deshidratación de alcoholes para producir las correspondientes olefinas.

9. Aplicación según la reivindicación 8 **caracterizada** porque el alcohol que se somete a deshidratación es el ciclohexanol para transformarlo en ciclohexeno.

10. Aplicación de los productos de fórmula $XMgPO_4$ en la que $X = Na, Li$ o K , previamente lavados para hacerlos amorfos, como catalizadores en los procesos de deshidratación de alcoholes para producir las correspondientes olefinas.

11. Aplicación según la reivindicación 10, **caracterizada** porque el alcohol que se somete a deshidratación es el ciclohexanol para transformarlo en ciclohexeno.

12. Aplicación de los productos de fórmula $XMgPO_4$ en la que $X = Na, Li$ o K , en estado calcinado y cristalino, como catalizadores en los procesos de hidrogenación de alcoholes para producir los correspondientes compuestos carbonílicos.

13. Aplicación según la reivindicación 12, **caracterizada** porque el alcohol de partida está seleccionado entre ciclohexanol, 1-propanol, 1-butanol, isobutanol, 1-hexanol, 1-octanol, isopropanol, 2-butanol, 2-pentanol y alcohol bencílico.

14. Aplicación de los compuestos de fórmula $Mg_3(PO_4)_2 \cdot yH_2O$ (en que $y = 22, 8$ y 5) y $MaMgPO_4$ como catalizadores para reacciones de condensación aldólica.

15. Aplicación según la reivindicación 4, **caracterizada** porque la condensación aldólica se produce entre 3 moles de acetofenona para dar 1,3,5-trifenilbenceno.

16. Aplicación de los productos de fórmula $XMgPO_4$ y $Mg_3(PO_4)_2 \cdot yH_2O$ en las que $X = Li, Na$ y K e $y = 22, 8$ ó 5 , como catalizadores en los procesos de transferencia de hidrógeno en fase líquida y en fase gaseosa.

17. Aplicación según la reivindicación 16, **caracterizada** porque dicho proceso de transferencia de hidrógeno comprende la reducción de nitrobenzono a anilina utilizando un ester de Hantzsch como dador de electrones.

18. Aplicación según la reivindicación 16, **caracterizada** porque dicho proceso de transferencia de hidrógeno comprende la reducción de olefinas a alcanos utilizando un ester de Hantzsch como dador de hidrógeno.

19. Aplicación según la reivindicación 16, **caracterizada** porque dicho proceso de transferencia de hidrógeno en fase gaseosa comprende la reducción de un compuesto carbonílico utilizando un alcohol como dador de hidrógeno.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ① ES 2 109 840
② N.º solicitud: 9400615
③ Fecha de presentación de la solicitud: 22.03.94
④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁶: B01J 27/18, C01B25/34, C07C 1/24

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 4695661 A (HULS AG) 22.09.87 * Reivindicación 1 *	1,6,10
A	US 3893946 A (COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE) 08.07.75 * Ejemplos *	1,6,10
A	US 4411876 A (STAUFFER CHEMICAL COMPANY) 25.10.83 * Columnas 3-4 *	7
A	GB 1069725 A (KNAPSACK AG) 24.05.67 * Ejemplos *	6,7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
03.12.97

Examinador
M.P. Corral Martínez

Página
1/1