

20/1/78



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**PROCESOS INDUSTRIALES DE OBTENCION Y
USO EN SINTESIS ORGANICAS DE ACROLEINA**

TRABAJO MONOGRAFICO MANCOMUNADO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N:

MARIA ASUNCION SALDAÑA GARCIA

JUAN ANTONIO LICEA SIERRA

MEXICO. D. F.



1987

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	INTRODUCCION	1
1	GENERALIDADES	2
	1.1 Bosquejo histórico.	2
	1.2 Propiedades físicas.	3
	1.3 Propiedades químicas.	9
	1.4 Almacenamiento y manejo.	10
	1.5 Toxicidad.	11
	1.6 Acroleína en el mercado.	12
2	USOS	15
	2.1 Aplicaciones industriales.	15
	2.1.1 Metionina.	15
	2.1.2 Glicerol.	16
	2.1.3 Piridina.	17
	2.1.4 Acidos y ésteres acrílicos.	17
	2.1.5 Poli(hidroxicarboxilatos).	17
	2.1.6 Aplicaciones microbiológicas.	18
	2.1.7 Otros.	19
	2.2 Síntesis orgánicas.	19
	2.2.1 Oxidación.	19
	2.2.2 Reducción.	22
	2.2.3 Redox.	23
	2.2.4 Vía nucleofílica.	23
	2.2.5 Adición electrofílica.	29
	2.2.6 C=C y C=O simultáneas.	32
	2.2.7 Polimerización.	34
	2.2.8 Homopolímeros.	36
	2.2.9 Copolimerización.	37
	2.2.10 Reacción de Diels-Alder.	39
3	PROCESOS DE OBTENCION	45
	3.1 Síntesis de laboratorio.	45
	3.1.1 Descomposición térmica de glicerol.	45
	3.1.2 Oxidación de alcohol alílico.	46
	3.1.3 Oxidación de buteno.	46
	3.1.4 Otros.	47
	3.2 Procesos primarios.	47
	3.2.1 Condensación de acetaldehído y formaldehído.	47
	3.2.2 Pirólisis de éster dialílico.	50
	3.2.3 Epoxidación de propileno.	53

3.3	Subproducto de procesos.	53
3.3.1	Producción de glicerina.	53
3.3.2	Acido acrílico y ésteres acrílicos (Proceso Nippon Shokubai).	54
3.3.3	Acido acrílico y ésteres acrílicos (Proceso Mitsubishi).	58
3.3.4	Producción de acrilonitrilo.	59
4	PROCESOS INDUSTRIALES (OXIDACION DE PROPILENO)	63
4.1	Desarrollo.	63
4.2	Sistemas catalíticos.	66
4.2.1	Sistema de Deniges.	67
4.2.2	El proceso Shell.	67
4.2.3	Mezcla de óxidos.	67
4.2.4	Catalizadores que contienen selenio.	67
4.2.5	Modificaciones al sistema molibdato de bismuto.	68
4.2.6	Catalizadores a base de Mo,Fe.	69
4.2.7	Catalizadores que contienen antimonio (Sb).	70
4.2.8	Otros catalizadores.	71
4.3	Manufactura actual.	72
4.3.1	Reactivos.	72
4.3.2	Sistema reaccionante.	73
4.3.3	Productos de reacción.	73
4.3.4	Recuperación de acroleína.	74
4.3.5	Purificación.	75
4.4	Proceso Dunn.	75
4.5	Proceso Sohio.	78
4.6	Procesos Nippon y Degussa.	78
4.7	Proceso Shell.	80
5	DISCUSION	87
6	RESUMEN	94
7	CONCLUSIONES	95
	BIBLIOGRAFIA	97

INTRODUCCION.

Actualmente la industria de transformación se ha visto en la necesidad de sustituir, cada vez en mayor proporción, los recursos naturales por productos sintéticos para cubrir las demandas en los sectores secundario y terciario de nuestro aparato productivo. De acuerdo con esto, la rama industrial ha dedicado enormes recursos económicos y humanos para el descubrimiento y desarrollo de nuevas técnicas en la elaboración de productos sintéticos que satisfagan su creciente demanda.

Lo anterior ha contribuido en la magnificación del campo productivo, descubriéndose nuevos métodos, procesos y sistemas que aplicados conjuntamente han enriquecido la tecnología industrial.

Especial atención han recibido los productos intermediarios señalados como elementos clave dentro de las escalas de manufactura comercial. Un caso importante y representativo de este tipo de productos es la acroleína.

Los estudios sobre acroleína adquirieron auge por los años de 1930, debido a que posee dos grupos funcionales que son el carbonilo del aldehído (CH=O) y el doble enlace carbono-carbono (C=C); esto le confiere múltiples propiedades reactivas que son aprovechadas en muchos derivados.

Debido a que la acroleína es una materia prima importante en la síntesis de metionina, glicerol, acetona, alcohol alílico, acrilonitrilo y acrilatos; resulta de gran interés conocer los métodos de obtención a escala industrial y de laboratorio, con la idea de que en un futuro no muy lejano nuestro país logre la producción autosuficiente de la misma y sus derivados dada su creciente demanda comercial.

El objetivo de este trabajo es presentar las diversas rutas de obtención de acroleína a escala industrial y de laboratorio, así como la aplicación de su poder reactivo en síntesis orgánicas.

1 GENERALIDADES

1.1 Bosquejo histórico.

El nombre de acroleína se deriva del latín: acre-oleum=aceite picante, debido a que se puede obtener por la descomposición térmica de las grasas; originándose del glicerol [1].

Las primeras técnicas para sintetizar acroleína por condensación en fase vapor del acetaldehído y el formaldehído fueron realizadas en 1938 por Degussa Co. La primera planta de fabricación de acroleína arrancó en 1942.

Los estudios efectuados hasta entonces fueron aprovechados por la Shell, abriéndose otras vías para la producción de acroleína, entre las cuales se encuentra la pirólisis del éter dialílico, el cual es un producto que se obtiene en la síntesis de alcohol alílico por reacción del cloruro de alilo. En 1945, la Shell comenzó la producción de acroleína usando estos procesos.

En el año 1959 la Shell comenzó a producir acroleína por oxidación directa del propileno. Desde este año se obtuvieron muchas facilidades para su producción.

En 1967 la Degussa adoptó un esquema del proceso de oxidación de propileno basado en la licencia de una patente de la Standard Oil of Ohio. La acroleína se produjo desde entonces en el complejo de Degussa en Weseling (Alemania).

El proceso actual de producción de acroleína se basa en la oxidación directa de propileno, cuyos estudios se iniciaron en el año de 1942 por Clerk & Shutt en el instituto Battelle Memorial, llevándose a cabo la reacción en fase vapor.

Las modificaciones que ha sufrido este proceso desde entonces se basan específicamente en el sistema catalítico empleado. Las primeras modificaciones las realizó la Distiller Co. Ltd., Posteriormente en 1948 aparecieron publicadas una serie de patentes por la Shell Co. que constituyen las bases actuales para el proceso comercial.

Las transformaciones sufridas por el sistema catalítico se resumen en la siguiente tabla:

Año	Composición catalítica.	Compañía.
1957	Bi, Mo	Sohio
1959	Bi, Mo, Fe	Knapsack
1964	Bi, Mo, Fe, P, Ni, Co	Nippon Kayaku
1968	Bi, Mo, Fe, P, Ni, Co, Sn	Degussa
1970	Bi, Mo, Fe, Co, W, Si, K	Nippon Shokubai

La Distiller Co. descubrió un nuevo sistema catalítico en 1959 que actúa en forma similar a los basados en Bi, Mo; constituido básicamente en óxidos de antimonio y otros óxidos metálicos. Se establecieron entonces la Ugiler en Francia en 1965 y la Union Carbide en Louisiana en 1969[2].

1.2. Propiedades físicas.

Acroleína: 2-propenal; aldehído acrílico; acrilaldehído; acraldehído.

Fórmula condensada: C_3H_4O

Fórmula semicondensada: $CH_2=CHCHO$

Peso molecular: 56.06

Composición: $\%C=62.27$, $\%H=7.19$, $\%O=28.54$

Presión de vapor: 0.283 atm ($T=20^\circ C$)

Gravedad específica: 0.8427 ($20/20^\circ C$)

Punto de fusión: $-88^\circ C$

Índice de refracción: 1.4017 ($T=20^\circ C$)

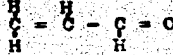
Tensión superficial: 27.6 mN/m ($T=20^\circ C$)

Conductividad eléctrica: $1.55 \times 10^{-12} \Omega^{-1}/cm$ ($T=10^\circ C$)

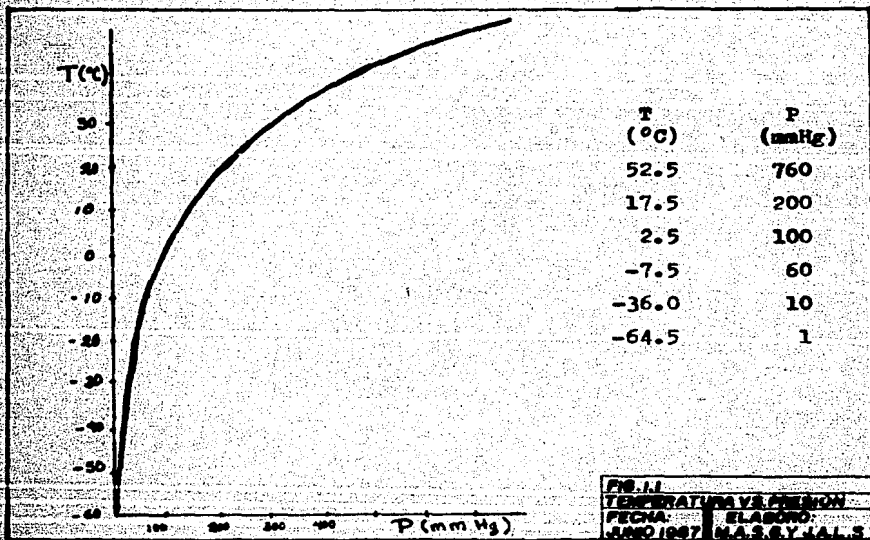
Momento dipolar (vapor): $3.07 \pm 0.06 D$ [3].

Coefficiente de expansión: 0.0014 ($20^\circ C$ vol/ $^\circ C$)

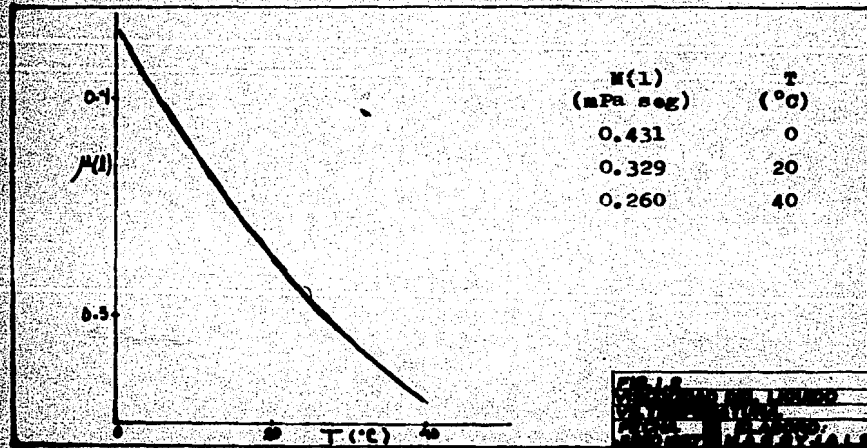
Fórmula desarrollada:



Punto de ebullición como función de la presión [4].



Viscosidad del líquido como función de la temperatura.



Densidad del vapor como función de la presión ($T=60^{\circ}\text{C}$) [5].

P (atm)	Dv(g/cm ³)
0.8132	0.001716
0.5575	0.001488

Densidad del líquido como función de la temperatura [2,4,5,6].

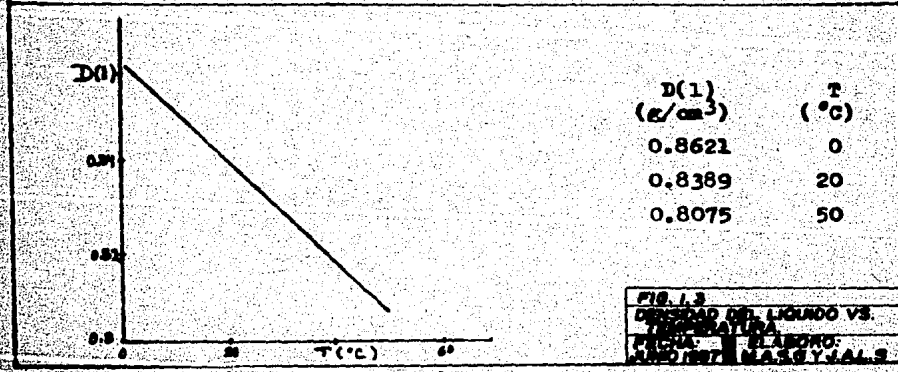


FIG. 1.3
DENSIDAD DEL LIQUIDO VS.
TEMPERATURA
FICHA DE LABOR.
ACROLEINA MASGYJALS

Entalpía de formación (vapor): -74.483 KJ/mol [7].

Entalpía de vaporización (normal): 542.191 KJ/Kg

Calor específico C_p (KJ/Kg K):

$C_p(l) = 2.139$ (290 a 317°K)

$C_p(v) = 1.200$ (300°K)

$C_p(v) = 2.080$ (700°K)

Entalpía de polimerización (vía radicales libres): -80.4 KJ/mol

Temperatura crítica: 233°C [2,4].

Presión crítica: 50 atm [6].

Densidad ($T=20^{\circ}\text{C}$): 0.842 Kg/l

Dosis letal: 0.046 g/Kg

Solubilidad.

A temperaturas ordinarias la acroleína es parcialmente miscible en agua formándose dos fases. A continuación se muestran datos de su

inhibición a distintas temperaturas [2,5] .

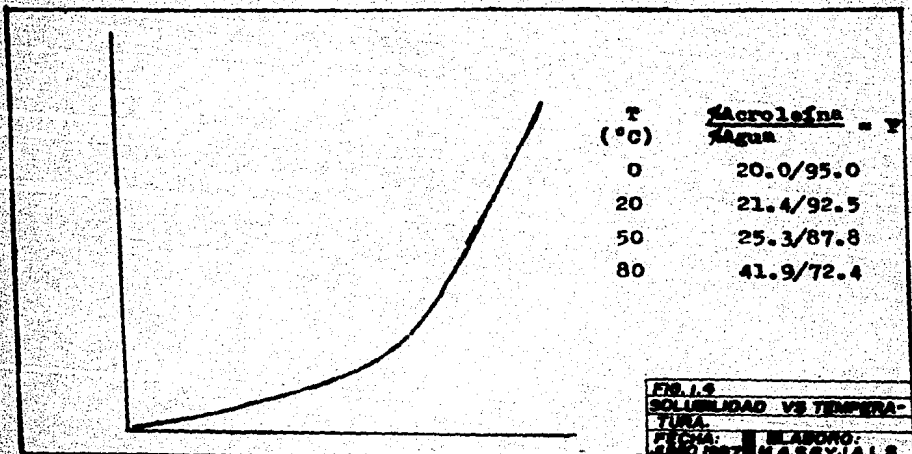


FIG. 1.3
SOLUBILIDAD VS TEMPERA-
TURA
FICHA: LABORIO:
SANTO DOMINGO, MASSACHUSETTS

Temperatura crítica de la solución : 88 °C

Composición del cosoluto : 55% en peso de acroleína.

Calor molar integral de solución (acroleína/agua T=20°C): 1.884 KJ/mol

La acroleína es completamente miscible en muchos compuestos orgánicos tales como: parafinas (n-heptano, n-octano, ciclopentano (azeótropo)); tolueno, xileno, cloroformo, metanol, etanol, éter dietílico, acetaldéhidó, acetona, ác. acético, ác. acrílico y acetato de etilo.

Los puntos azeotrópicos de los sistemas binarios acroleína-agua y acroleína metanol, junto con el sistema ternario acroleína-agua-metanol se dan en la tabla 1.1 .

Punto de inflamación: -29 °C .

Temperatura de ignición: 280 °C .

Límites explosivos de acroleína en aire:

superior= 31% en volumen .

inferior= 2,8% en volumen.

Tabla 1.1

Sistema	Composición azeotrópica			Punto de ebullición normal
	(% en peso)			
	Acroleína-Agua-Metanol			(°C)
Acroleína-agua	97.4	2.6	—	52.36
Acroleína-metanol	84.5	—	15.5	51.40
Acroleína-agua-me- tanol.	85.7	0.9	13.4	51.20

La acroleína es un líquido inflamable, de olor picante, irrita los ojos y la mucosa.

Polimeriza (bajo luz o calor, en presencia de álcalis o ácidos fuertes), formando "disacril". La hidroquinona inhibe la polimerización exotérmica [2,5].

La determinación en fase gas del espectro de absorción al IR para la acroleína fué observado entre $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 0.06 a 0.03. El grupo vinilo se localizó a los 3069 cm^{-1} , figura 1.5 [8,9].

Con el espectro de masa se estudia la molécula de acroleína, a través de la formación de 3 estructuras iónicas [10]:

- 1) $\text{CH}_2\text{CHC}^+\text{:O}$ $\Delta H_f = 749 \text{ KJ/mol}$
- 2) $\text{CH:CC}^+\text{HOH}$ $\Delta H_f = 830 \text{ KJ/mol}$
- 3) $\text{CH}_2\text{:C:C}^+\text{OH}$ $\Delta H_f = 880 \text{ KJ/mol}$

Resonancia magnética nuclear.

En la acroleína se encuentran dos tipos de protones: vinílicos: $\text{CH}_2=\text{CH}-$ y base de carbenilo: $-\text{CH=O}$, éstos se hayan más desplazados que los anteriores, sus valores teóricos serían: $\text{CH}_2=$ 6.11, d; $-\text{CH=}$ 6.68, dt; $-\text{CH=O}$ 9.54, d. Donde: d= doblete, t= triplete y el desplazamiento se da en p.p.m.

En un espectro típico se observa en el mejor de los casos una polimerización mínima, fig. 1.6 [11].

Fig. 1.5 Espectro en el infrarrojo :

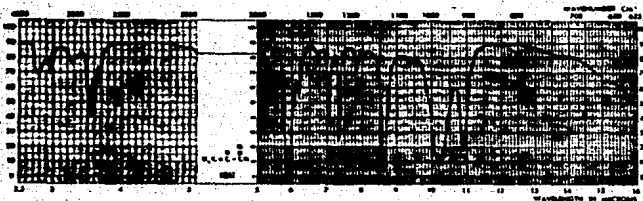
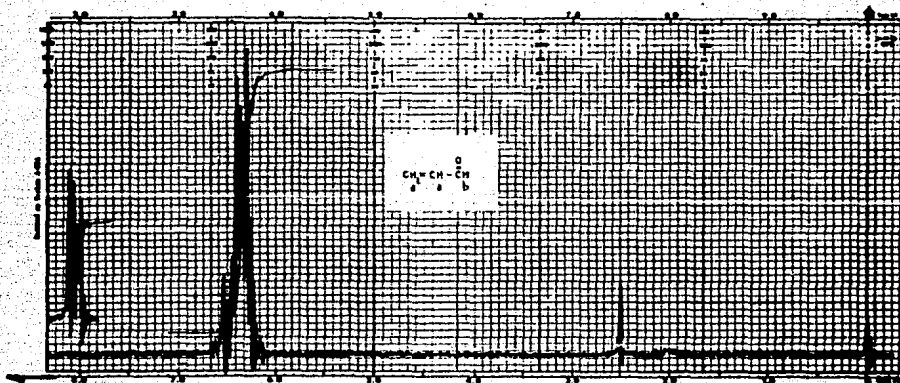


Fig. 1.6 Resonancia magnética nuclear :



Filtro (ancho de banda) : 4 Hz
 Tiempo total : 250 s
 Ancho del ciclo : 500 Hz
 Amplitud : 125
 Disolvente: CDCl_3

Asignación de señales
 a : 6.11 - 6.68
 b : 9.54
 c : 2.49 impureza

1.3 Propiedades químicas.

Debido a los dos grupos funcionales (carbonilo y doble enlace carbono-carbono), la acroleína es altamente reactiva y es un compuesto fácilmente polimerizable. Los centros reactivos pueden reaccionar en forma selectiva o simultánea. Las reacciones de la acroleína pueden ser explicadas como las de una olefina típica activada para ataques nucleofílicos debido a la influencia electro-atrayente del grupo carbonilo o como las reacciones de un aldehído α,β -insaturado.

Debido a la conjugación de los enlaces, la acroleína puede presentar adición 1-4, similar a la adición típica de los 1-3 dienos [2, 4,5].

La tendencia de la acroleína a polimerizarse (aplicación estudiada en capítulos posteriores) es considerable, por lo que se debe almacenar solo en presencia de grandes cantidades de estabilizadores. Aún así se llegan a polimerizar pequeñas cantidades, las cuales iniciadas vía aniónica o catiónica, son las que propagan la polimerización altamente exotérmica. Debido al alto calor que involucra la reacción y a la insolubilidad del polímero formado (disacril) en la acroleína líquida la reacción de polimerización puede continuarse fácilmente y se hace peligrosa si no se controla. Los iniciadores de la reacción incluyen: peróxidos, oxígeno, luz y calor. Los agentes ácidos como el HCl, SO₂ y BP₃, pero especialmente sustancias alcalinas como el amoníaco, aminas, NaOH, carbonatos, bicarbonatos y cianuros, catalizan la reacción [2,4].

La estabilidad de la acroleína depende mucho del pH. En condiciones alcalinas se promueve la formación de mezclas complejas entre las cuales está la rápida condensación aldólica, por esta razón el límite del pH para la acroleína es de 6.0 y se determina en una solución acuosa al 10%. El pH se ajusta con adición de ácido acético [2].

1.4 Almacenamiento y manejo.

La acroleína polimeriza fácilmente, por esta razón para su almacenamiento se recomienda la adición de inhibidores, como la hidroquinona o MMHQ (4-metoxifenol), para prevenir esta reacción.

Si durante el almacenamiento se presenta una contaminación con ácidos minerales o álcalis, dependiendo de la cantidad involucrada, se comenzará a elevar la temperatura y deberá controlarse por inyección de soluciones reguladoras a base del sistema ácido acético/acetato de sodio[2].

Solución reguladora para acroleína.

(gravedad específica de 1.105 a 28.5°C)

Compuesto	Concentración % en peso
ácido acético glacial	84.0
hidroquinona (grade fotográfico)	8.0
acetato de sodio anhidro	8.0

Si se presenta contaminación con agua, se produce una reacción exotérmica la cual no se previene con los inhibidores usuales. La reacción se puede evitar eliminando escrupulosamente probables iones contaminantes que puedan dar lugar a la formación de agua y mantenimiento de temperaturas razonablemente bajas. Para disponer de acroleína se deberán adicionar 20 o más volúmenes de agua para completar su solubilidad y absorber el calor de reacción (manejo en alta disolución).

En los sistemas de tubería no se deberán usar líneas de goma y deberá lavarse completamente el equipo a usar a menos que por experiencia se conozcan el tipo de goma y el sistema pueda ser limpiado completamente.

La acroleína debe almacenarse bajo atmósferas inertes y temperaturas relativamente bajas (por debajo de los 38°C). Algunas plantas con sistema de gas inerte tienen que usar monitores para asegurar la

ausencia de cualquier material alcalino tales como el amoníaco y las aminas [12].

Todos los tanques de almacenamiento, recipientes de proceso, bombas, reactores, cambiadores de calor y equipo similar, deben protegerse adecuadamente y deben trazarse eficazmente sistemas de desfogue. Los vapores de acroleína son inhibidos y pueden formar polímeros en las líneas de venteo, válvulas y aspersores, con el subsecuente bloqueo de las líneas de ventilación.

Una ventilación adecuada debe prevenir que en áreas encerradas la concentración de vapor de acroleína sobrepase el valor TLV (0.1 ppm) para protección de la salud del personal. También debe mantenerse por debajo del límite explosivo para eliminar un probable foco de incendio. Se prefieren construcciones abiertas para evitar acumulaciones de vapor [13].

A excepción del zinc y el cobre, se utilizan los materiales comunes de construcción de cualquier otro proceso. Se usa normalmente acero para los tanques de almacenamiento, tuberías y otros equipos involucrados en el manejo de acroleína.

Se recomienda utilizar recubrimientos fenólicos, no así poliestireno y otros orgánicos. Se puede utilizar vidrio, teflón, cerámicas, cauchos y asbestos rellenos [4].

La construcción debe hacerse de acuerdo al código ASME.

1.5 Toxicidad.

La acroleína es un líquido volátil muy irritante y tóxico.

El límite umbral permisible (TLV) para exposición de 8h continuas es de 0.1 ppm (en volumen en el aire).

El contacto directo de la acroleína en los ojos produce daños severos que requieren un tratamiento urgente. Todos los demás tipos de exposición directa con la acroleína pueden causar daños muy serios.

La acroleína es un lacrimógeno muy fuerte, un irritante nasal, los ojos y la nariz pueden sufrir daños físicos por su exposición.

La secuencia general por irritación de acroleína depende de la concentración y del tiempo, por ejemplo:

- 1 ppm durante 1 min. produce una leve irritación nasal.
- 1 ppm durante 5 min. produce irritación intolerable en los ojos.
- 5 ppm durante 5 seg. ocasiona una moderada irritación en los ojos.
- 5 ppm durante 1 min. ocasiona un lagrimeo marcado.

La acroleína es venenosa por absorción a través de la piel, el líquido puede causar graves quemaduras. Por ingestión se producen graves daños gastrointestinales con edema y congestión pulmonar [14,15,16].

La respuesta de la gente que es expuesta a vapores de acroleína es inmediata, por lo general algunos individuos son superficialmente insensibles y pueden recibir daños sin sentirlos [1,2,4,5,17].

1.6 Acroleína en el mercado.

La acroleína comenzó a producirse comercialmente en 1938 por la Degussa por condensación en fase vapor de acetaldehído y formaldehído.

En 1942 comenzaron a formarse las bases de lo que sería el proceso actual de producción por oxidación de propileno, mismo que arrancó en 1959 por la Shell [2,5].

Existen siete empresas reconocidas, productoras de acroleína en el mundo:

Compañía.	Capacidad estimada anual. (M Ton./año)
Unión Carbide	27.2
Shell	20.4
Ugilor	24.9
Degussa	13.6
Sumitomo	2.3
Nippon Kayaku	4.5
Daicel	9.1

Recientemente la Unión Carbide aumentó su producción a 45.4 M Ton per año, la Ugilor en Francia a 45.0 M Ton./año.

El consumo de acroleína en la manufactura de glicerol y metionina es relativamente pequeño, pues en su mayoría se destina a la producción de derivados de la misma que en la actualidad son muchos y de muy variados usos.

El precio de acroleína de 1962 a 1975 fué de 0.68 \$/kg, no se registró variación en el precio debido a que el proceso se fué haciendo más eficiente y el coste de producción fué disminuyendo.

La acroleína comercial que se vende en E.U. por la Unión Carbide Co., tiene para su venta una serie de restricciones que se muestran en la siguiente tabla:

Control.	Límites.
.gravedad específica 20/20°C	0.842 - 0.846
.% en peso mínimo	95.45
.pH máximo de una sol. al 10% en agua	6.0
.impurezas de carbonilo, % máximo	1.5
.hidroquinona, % en peso	0.100 - 0.250
.agua % en peso máximo	3.0

Bajo el nombre comercial squalin [2], la acroleína se vende con un 97% de pureza, sus principales impurezas son propionaldehído y acetona. Su estabilidad depende mucho del pH, para evitar condensaciones aldólicas.

La pureza de la acroleína se determina por cromatografía de gases, usando un cromatógrafo F & M modelo 500 con columna de 4m x 6.35 mm OD, empacada con 20% de tergitol no iónico E-25 sobre "chromesorb" de malla 45-60.

El agua se determina mediante una columna de aluminio de 0.65m x 6.35 mm, empacada con Perapak Q malla 50-80, usando temperaturas programadas de 60 a 260°C, con incrementos de 10°C per minute.

Para 1986-1987 se contemplan las siguientes especificaciones y costos para acroleína comercial [18].

	Pureza (%)	Precio U.S. (Doll)	Peso (g)
R.A. (Gold Label)	99	10.80	50
Q.P.	97	14.80	500

En México se programó la producción de acroleína, ácido acrílico y acrilonitrilo en la planta de Morelos en el complejo petroquímico de Pajaritos, Veracruz. Debido a que la acroleína se definió como producto petroquímico secundario, su producción fue reservada para la iniciativa privada. El avance reportado es el siguiente (a):

	Acido acrílico	Acroleína.
Ingeniería de proyecto.	90%	30%
Materia prima y equipo adquiridos.	100%	30%
Capacidad anual estimada.	30 M Ton.	6 M Ton.

De acuerdo con lo anterior y a través de la Nacional Financiera se adquirirá la ingeniería y los equipos necesarios a la fecha, para ofertarlos con la iniciativa privada.

Documentación descriptiva.

Los símbolos internacionales para la acroleína, como referencia básica a las fuentes de información, son:

BE (107-02-8)	Chemical Abstracts [19].
Beil - 1,725	Beilstein [20].
BI - 10,123	The Merck Index, 10th Ed. [4].
Aldrich - 23,954-2	Aldrich [9].
BSI - 1,277	Encyclopedia of Chemical Technology [5].
Fieser - 2,15;3,5;10,2	Fieser [21].

(a) Fuente de información directa: PENER

2 USOS.

El descubrimiento de métodos prácticos para la fabricación de acroleína a partir de propileno ha sido aplicado por diversas compañías incluyendo la Shell, Unión Carbide y la D.C.L, que han realizado numerosos estudios de sus usos. Estas contribuciones han permitido conocer a fondo la química de la acroleína.

2.1 Aplicaciones industriales.

Hay por lo menos 4 plantas de acroleína en E.U y otras en Francia, Alemania, Japón y probablemente al este de Europa. La producción actual de acroleína satisface la demanda, que se considere pequeña comparada con otros petroquímicos básicos, tales como el óxido de etileno. La contribución más importante de la acroleína a la industria petroquímica, es la producción de algunos de sus derivados, el descubrimiento de nuevas rutas para obtener ácido acrílico y los acrilonitrilos. La acroleína es probablemente un intermediario en esos procesos, aún cuando cada uno tenga muchas variaciones y la acroleína no sea necesariamente aislada.

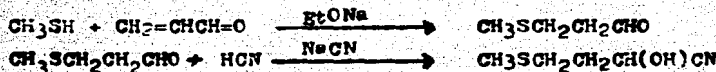
2.1.1 Metionina.

La acroleína se emplea como materia prima para la obtención de dl-metionina: $(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ [5,6].

Debido a su ausencia en muchos nutrientes proteínicos y a su demanda biológica por el organismo, es necesario adicionarla a los alimentos naturales.

Este aminoácido es el derivado industrial más importante de la acroleína; es un compuesto esencial para promover el crecimiento por lo que es a menudo un constituyente dietético [22]. Se usa también como alimento para aves y ganado y debería ser empleado para el consumo humano. La producción comercial de metionina se realiza en E.U, Alemania, Francia y Rusia.

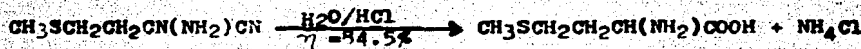
El primer paso de uno de los métodos de la síntesis es la adición de metilmercaptano a acroleína, catalizado por una base, como puede ser el etóxido de sodio para dar el 3-metil-mercapto-propionaldehído. Este producto se convierte a cianhidrina por adición de HCN en presencia de NaCN [23].



Si la cianhidrina se somete a calentamiento con amoníaco el grupo -OH es desplazado por un grupo amino.



Finalmente el grupo -CN se hidroliza con ácido diluido caliente:



2.1.2 Glicerol.

Uno de los diversos métodos para la fabricación de glicerol a partir de propileno procede vía acroleína y su reducción química a alcohol alílico por transferencia de hidrógeno de un alcohol tal como el isopropanol. La reacción reversible se lleva a cabo en fase líquida con óxido de aluminio como catalizador o en fase vapor sobre óxido de magnesio:



La reducción con hidrógeno molecular no se usa debido a que aparentemente existe mucha dificultad de excluir la adición al doble enlace.

La reacción con una solución caliente de peróxido de hidrógeno acuoso en presencia de ácido tungsténico convierte el alcohol alílico en glicerol, el cual se purifica por destilación al vacío.



La Shell comenzó la producción comercial de glicerol vía acroleína

na en 1959 [24].

2.1.3 Piridina.

Los aldehídos alifáticos de bajo peso molecular o mezclas de éstos, reaccionen con amoníaco en fase vapor sobre sílice/alúmina y catalizadores ácidos similares, para dar piridina y alquilpiridinas. La composición de los productos depende del catalizador, condiciones de reacción, presencia o ausencia de O_2 en la alimentación y de los aldehídos empleados. Cuando la acroleína se usa como aldehído de alimentación, se presenta una ventaja particular para la producción de piridina. La acroleína no se maneja en forma líquida, sino que se emplean los gases que provienen del reactor de oxidación de propileno, haciéndose pasar junto con amoníaco para dar lugar a la formación catalítica de la piridina y β -picolina. Este proceso se usa actualmente en Japón [25,26].

2.1.4 Ácidos y ésteres acrílicos.

La acroleína es muy sensible a las bases y es materia prima para la obtención de ácidos acrílicos y de una manera relativamente fácil, los importantes ésteres acrílicos. Para esto se adiciona alcohol al doble enlace en presencia de un ácido orgánico; el β -alcoxiacroleína (ROCH₂CH₂CHO) así obtenido se oxida con aire, pasando al carboxilato correspondiente y se destila sobre H₂SO₄, con lo cual se logra la regeneración del grupo vinílico y al mismo tiempo la esterificación. La reducción catalítica de acroleína a alcohol alílico se consigue por hidrogenación selectiva con una mezcla de Cd - Cu a 280°C y 250 atm.

2.1.5 Poli(hidroxicarboxilatos).

La copolimerización oxidativa de acroleína con ácido acrílico para formar poli(aldehídocarboxilatos) de bajo peso molecular y la subsecuente conversión a poli(hidroxicarboxilatos), reacción típica de Cu Nizsare, proporciona estos derivados con buenas propiedades: de biodegradabilidad, secuestrantes y dispersantes; estando además libres de elementos como : nitrógeno y fósforo. Estos productos se apli

can como materiales de resistencia al calor y secuestrantes en la industria de electrodeposito, especialmente en la limpieza de metales; como agentes dispersantes en cerámica, en la industria del papel así como en la industria de los detergentes [5] .

2.1.6 Aplicaciones microbiológicas.

La acroleína se usa como herbicida acuático en lagos, fosas y cuerpos de agua semejantes. Se usa también para controlar lamas o exudaciones mucosas en la manufacture del papel [27]. En sistemas biológicos, la acroleína puede reaccionar rápidamente con cualquier grupo: N-H, S-H, O-H o C-H, los cuales pueden producir una modificación molecular.

Por lo general, la acroleína es usada como protección contra microorganismos en cantidades menores a 500 ppm (los dialquilacetales de la acroleína son también efectivos).

El crecimiento de algas, plantas acuáticas y moluscos en procesos de recirculación de agua, se controla con acroleína. La formación de cualquiera de éstos, representa un serio problema en la fabricación del papel, para lo cual resulta efectiva la aplicación de acroleína en cantidades de 0.4 a 0.6 ppm.

En las líneas de alimentación de agua residual se inyecta en la superficie de 6 a 10 ppm de acroleína para controlar el desarrollo de microbios con lo cual se previenen obstrucciones y corrosión.

La acroleína ha recibido poca atención como fijador en trabajos histológicos; se han realizado comparaciones con otros fijadores, tales como el formaldehído o glutaraldehído. Las propiedades de la acroleína pueden utilizarse para la preservación de glóbulos rojos.

La conversión de acroleína a polímeros y copolímeros dependerá de los grupos aldehído que posee. Uno de los principales usos de estos polímeros es la fabricación de microesferas de poliacroleína obtenidas por radiación sobre moléculas de acroleína [28, 29, 30, 31]. Estas microesferas se han convertido en una nueva herramienta para la biología.

celular, siendo sus principales aplicaciones: inmovilización de enzimas, aislamiento e identificación de células, hemoperfusión, afinidad cromatográfica, intercambio iónico y diagnóstico [32,33,34,35].

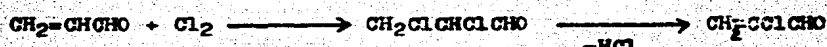
El entrecruzamiento del colágeno proteínico es un mecanismo que acompaña a la tinción de pieles; la acroleína se ha empleado en forma equivalente al glutaraldehído para tal acción. El teñido de las pieles de ternera con un producto de la condensación de acroleína y formaldehído produce una piel flexible, fibrosa y blanca [2].

2.1.8 Otros.

Propilenglicol; por adición de agua al doble enlace C=C e hidrogenación del aldehído hidracrílico engendrado:



α -Cloroacroleína; a través del α,β -dicloropropionaldehído, originado por adición del Cl_2 a acroleína a 5°C y deshidrocloración subsiguiente:



Otras reacciones dan como resultado el 1,6-hexanodiol, la conocida materia prima del ácido adípico. Los 1,2,6-hexanotriol y 2-oxi-1,6-hexametilendiamina, son usados para obtener poliamidas de una manera relativamente fácil [36].

2.2 Síntesis orgánicas.

2.2.1 Oxidación.

La oxidación catalítica de acroleína puede llevarse a cabo en fase líquida o vapor, produciéndose así el ácido acrílico.

Cuando la oxidación se lleva a cabo con aire u oxígeno en presen

cia de vapor de agua, se emplea una relación molar acroleína:aire:vapor de 1:10:5, ocurriendo la reacción a temperaturas entre 350-400°C. El proceso puede combinarse con la producción de la acroleína misma, por medio de la oxidación de propileno en fase gaseosa [5]. En este caso se utilizará un reactor con un sistema catalítico; algunos de los catalizadores inferidos como más importantes [2,5,22,37] se resumen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Catalizadores para la oxidación catalítica de propileno a ácido acrílico.

Sistema catalítico	Conv. (%)	Rend. (%)	Select. (%)	Temp. (°C)	t.cent. (seg.)	Referencia
MoVVOx	97.2	---	---	230-350	1.9-2.0	[38]
MoVWbOx	99.8	93	---	290-310	---	[39]
MoVReMgOx	97.0	92	---	---	---	[40]
MoVAl	99.2	91.2	---	---	---	
MoVSbMgOx	100.0	---	94.5	347	---	[41]
MoVWSbNiCuSiOx	99.0	94.3	95.3	---	---	[42,43]
MoVSnFeCo	90.5	81.5	---	---	---	
MoPOuAsOx	---	91.3	---	300	---	[44]
MoVPOuCuFeOx	80.9	---	82.2	330	3.6	[45]
MoPOuAsBiOx	---	86.3	---	280	---	[46]
MoVCo;						
MoVMa;	90.0	---	---	200-300	---	[47,48]
MoVzNa						
MoVZrOx	96.0	---	94.6	308	1.8	[49]
MoVOx	47.6	---	71.8	308	1.8	[49]
MoBPSnSb	87.0	70	---	---	---	

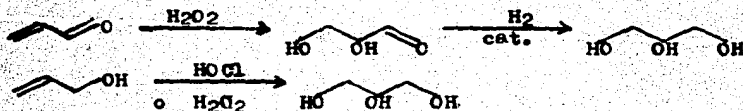
Cuando la acroleína se oxida en fase líquida con oxígeno e aire, los catalizadores usados son: plata, H_2O_2/SeO_2 (o selenitas) e hidróperóxidos con trióxido de cromo. Con estos catalizadores se obtienen altos rendimientos. El inconveniente de esta vía de oxidación es que

no se ha encontrado una técnica que permita aislar el ácido acrílico formado del medio líquido reaccionante [5].

El doble enlace de la acroleína se protege adicionando alcohol el cual se elimina posteriormente con ácido sulfúrico [2].

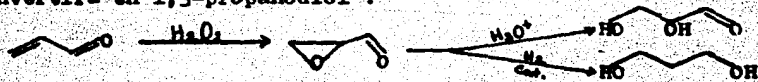
El doble enlace C=C de la acroleína puede oxidarse en fase líquida para dar glicidaldehído : $\text{CH}_2\text{-CH-CHO}$ o gliceraldehído : $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$.

La acroleína puede oxidarse directamente a gliceraldehído empleando H_2O_2 con catalizador de osmio. Este producto puede hidrogenarse a glicerol [50], pero el camino directo a partir de alcohol alílico es más atractivo [2]:

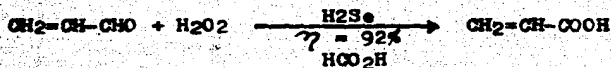


Eoxidación.

Si la acroleína se trata con H_2O_2 acuoso en medio alcalino (controlando el pH de 8 a 8.5 por adición de NaOH) [50], se forma glicidaldehído con rendimiento de 84%. La hidrólisis de éste da gliceraldehído y la hidrogenación catalítica de este último dará glicerol sintético. En contraste si se hidrogena directamente el glicidaldehído se convertirá en 1,3-propanodiol:

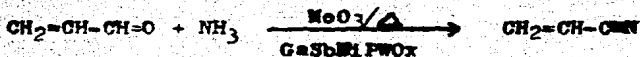


Si la acroleína se trata con H_2O_2 en presencia de H_2Se en medio ácido, se obtiene el ácido acrílico [51,52].



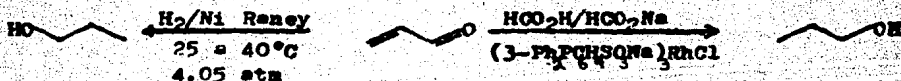
Oxidación en presencia de NH_3 .

La oxidación de acroleína en fase vapor en presencia de NH_3 se lleva a cabo a temperaturas entre 350 y 500 °C para formar acroleína trilo y a esta reacción se le llame "amonoxidación catalítica"; los mejores catalizadores empleados son sistemas oxidantes de los metales antimonio-estaño, antimonio-indio o molibdeno [6,53,54,55].

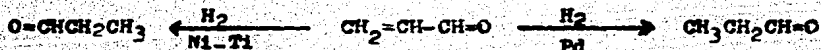


2.2.2 Reducción.

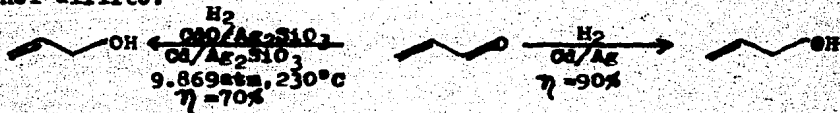
La hidrogenación total de acroleína para formar el 1-propanol con buenas conversiones puede llevarse a cabo empleando un catalizador de níquel Raney, níquel soportado en AlPO_4 , $\text{AlPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{AlPO}_4/\text{SiO}_2$ [1,5,37,56] o con una mezcla de ácido fórmico/formiato de sodio [57]:



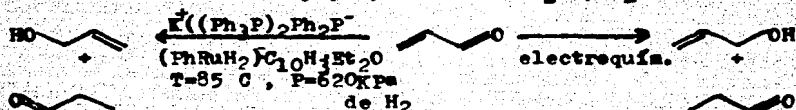
Empleando un catalizador de paladio o una aleación Ni-Ti (22:72), se logra una hidrogenación selectiva sobre el doble enlace C=C formando el propionaldehído [3,5,58,59].



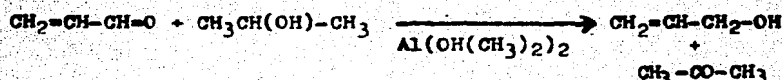
La hidrogenación selectiva del grupo carbonilo es más difícil de lograr (no es la preferida), pero puede emplearse un sistema catalítico de óxido de cadmio-silicato de plata, a una presión de 9.869 atm y temperatura de 230 °C; lográndose así la obtención de alcohol alílico con un 70-90% de rendimiento y formación de propionaldehído en un 20%. Si se emplea catalizador de Cd-Ag se logra un rendimiento alto de alcohol alílico.



Emplesando otros catalizadores o vía electroquímica, se obtienen mezclas de alcohol alílico y propionaldehído [60,61]:

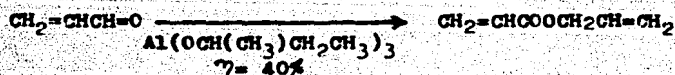


La reducción de la acroleína al alcohol alílico, por el método de Meerwein-Ponanderf, usa alcoholes secundarios y catalizadores de alcoxidos de aluminio, resultando un método selectivo de reducción:



2.2.3 Redox.

La acroleína en presencia de tri-(2-butoxido) de aluminio, da acrilato de alilo mediante la reacción de Tishchenko [2,4]



Esta reacción se puede relacionar a la de Cannizzaro en la que los aldehídos sin hidrógenos alfa sufren oxidación y reducción en el carbonilo por catálisis básica.

En el caso de la acroleína la hibridación sp^2 del carbono alfa y la resonancia del sistema conjugado, parecen ser los factores que favorecen la reacción redox sobre la aldólica.

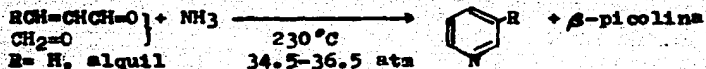
2.2.4 Vía nucleofílica (amoníaco, amíacas, ureas).

Por lo general el ataque nucleofílico del nitrógeno sobre la acroleína se dirige hacia el grupo carbonilo (fuertemente polarizado), obteniéndose una molécula altamente reactiva.

a) La aminación reductiva de acroleína con exceso de amoníaco y la hidrogenación con un catalizador de níquel, da trimetilendiamina con

un rendimiento de 35% y una mezcla de aminas superiores. Si la reacción se lleva a cabo en presencia de agua se obtiene el 1-aminopropanol (rendimiento de 50%).

b) La reacción en fase líquida o vapor de acroleína con amoníaco y aldehídos alifáticos pequeños dan alquilpiridinas. La autocondensación de acroleína con amoníaco da piridina y β -picolina [62].



La piridina es más importante por ser un precursor de la nicotina y se busca dirigir la reacción hacia la mayor formación de este producto, para lo cual se requiere un catalizador especial y una temperatura entre 350 y 400°C.

c) La reacción de acroleína con aminas muestra un comportamiento excepcional:

Algunas anilinas sustituidas, naftilaminas y aminas aromáticas similares, dan lugar a la formación de aldinas (bases de Schiff).

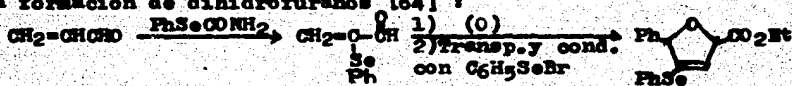
Con aminas alifáticas (primarias o secundarias) en frío y en presencia de K_2CO_3 evitando la polimerización aniónica, es posible obtener 2-propeno-1,3-diaminas. Por otro lado la formación de iminas α,β -insaturadas, se logra mediante la acción directa de una amina primaria sobre la acroleína [63]:



En la síntesis de Skraup, reacciona con aminas aromáticas primarias en presencia de un agente oxidante apropiado, para dar quinolinas.

d) La condensación de acroleína con urea y ureas n-alkilsubstituidas en presencia de HNO_3 , da 4-ureido-tetrahidro-2-pirimidonas.

e) Síntesis de morfolinobencenselenamida con acroleína, precursor para la formación de dihidrofuranos [64]:

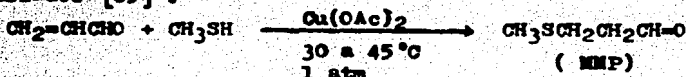


f) Acido cianhídrico.

La acroleína con HCN en presencia de pequeñas cantidades de amina como catalizador, dá la cianhidrina correspondiente con rendimientos altos. Esta adición permite la formación de β -cianopropionaldehído, se lleva a cabo a temperaturas entre 50 y 100 °C usando alcoholes alifáticos como disolventes. Debido a que esta reacción no es específica, existen otras síntesis más económicas, por ejemplo la carbonilación del acrilonitrilo [2,5].

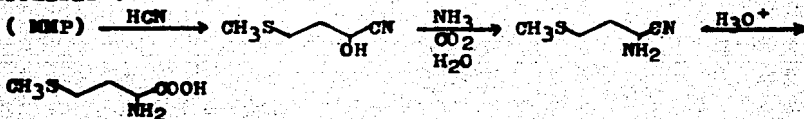
g) Metil-mercaptano.

Los mercaptanos son agentes altamente nucleofílicos que reaccionan rápidamente con la acroleína. La aplicación más importante es la formación de β -metilmercaptopropionaldehído (MMP) a partir de acroleína y metilmercaptano. Existen tres métodos diferentes para la preparación de (MMP) a partir de acroleína; una ventaja de estos procesos es la factibilidad de que la adición de mercaptanos y acroleína sea vía radicales libres empleando peróxido o acetato de cobre como catalizador [65]:



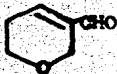
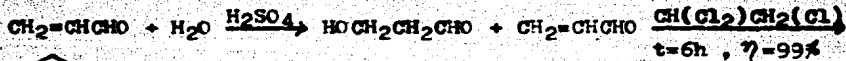
Las adiciones nucleofílicas en presencia de aminas como catalizador, están caracterizadas por la adición de acroleína al metilmercaptano puro o diluido [5,6].

El (MMP) es un compuesto básico para la formación de metionina [24], a través de la reacción de Bucherer, reaccionando con HCN, NH₃ e hidrólisis:



h) Agua y alcoholes.

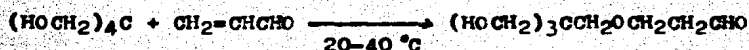
La acroleína reacciona catalíticamente con agentes nucleofílicos relativamente débiles con altos rendimientos. Los catalizadores débilmente ácidos (ejem. CCl_2) permiten el equilibrio de acroleína y agua para formar β -hidroxipropionaldehído [2,5], el cual es un buen precursor para la síntesis del 3-formil-5,6-dihidro- α -pirano [66]:



Los alcoholes también muestran adición 1-2:



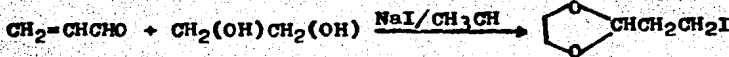
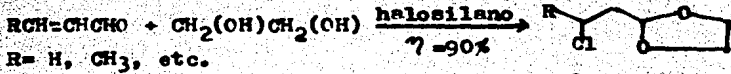
Por ejemplo: el ataque del monopentaeritrol sobre el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ de la acroleína [67]:



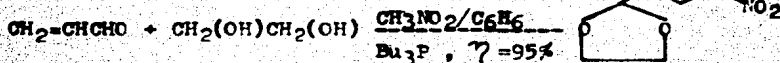
La reacción de acetilización está en competencia y el sistema se encuentra en equilibrio.

El 3-hidroxipropionaldehído (producto de adición del agua) no es muy estable, pero al encontrarse en solución acuosa puede someterse a una hidrogenación para dar el 1,3-propenediol.

Los acetales de la acroleína se forman rápidamente con alcoholes y compuestos polihidroxilados en condiciones moderadamente ácidas, como ocurre en la formación de acetales β -halogenados [68, 69].



o los acetales γ -nitrados [70]:

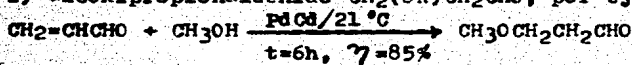


La reacción del grupo aldehído predomina sobre la reacción de la doble ligadura si se utilizan alcoholes monofuncionales. Si se usan los 1,2- o 1,3-glicoles, el acetal cíclico puede ser el único producto.

Los acetales de la acroleína son interesantes porque se conserva el grupo vinilo aún cuando se producen difícilmente.

Dependiendo del tipo de catalizador empleado y las condiciones de reacción, los alcoholes alifáticos (de preferencia metanol) pueden reaccionar con acroleína para dar:

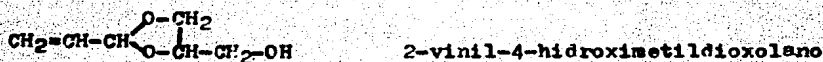
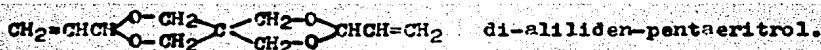
1) alcoxipropionaldehído $\text{CH}_2(\text{OR})\text{CH}_2\text{CHO}$, por ejemplo [71]:



2) acroleíndialquilacetales: $\text{CH}_2=\text{CHCH} \begin{matrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{matrix}$

3) β -alcoxipropionaldehído-alquilacetal: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{matrix}$

Los alcoholes alifáticos polivalentes forman acetales cíclicos de acroleína [72,73]. Los compuestos más importantes de este tipo son:

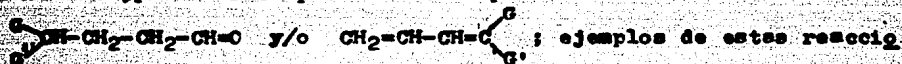


La polimerización de estos acetales cíclicos con ésteres metacrílicos, proporcionan resinas termofijas con buenas propiedades de película.

1) Condensación de Michael, Claisen-Schmidt y Knoevenagel.

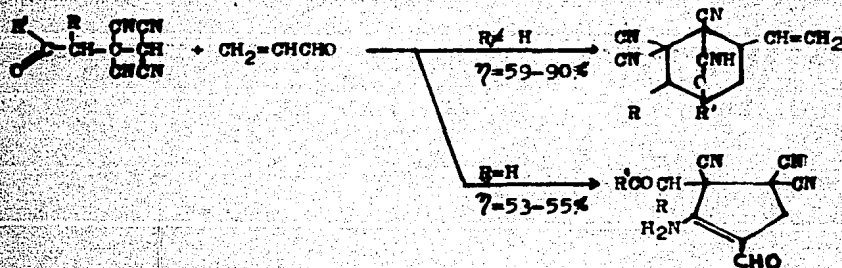
Todas estas reacciones se caracterizan por el ataque nucleofílico a la acroleína por carbaniones de grupos metilenos activos de ácidos apreciable ($\text{G}-\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{G}$; $\text{G}=\text{H}, \text{CO}_2\text{R}, -\text{CO}-, -\text{CN}, -\text{NO}_2$ etc.) en presencia

de bases, para dar compuestos del tipo :

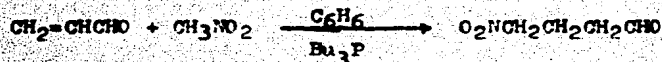


nes son las siguientes:

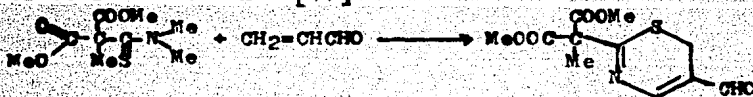
Adición de cetonas tetracianoetiladas [74] :



Adición de CH_3NO_2 [70,75,76] :



Síntesis de tiazinas [77] :

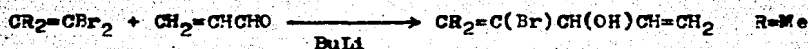


La conversión del propionaldehído β -sustituido encaja perfectamente en este tipo de reacciones.

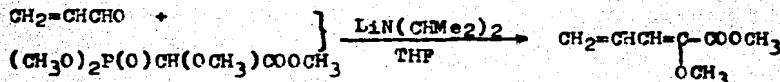
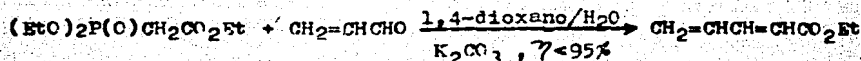
Mediante la adición de Michael, de acetamidomalonato a acroleína se obtiene un precursor de la síntesis de aminoácidos; ácido glutámico, ornitina, lisina etc. El uso de nuevos catalizadores ha mejorado el rendimiento de estas reacciones [78] .

La reacción de carbaniones de compuestos de relativamente baja acidez (en general los enolatos de las cetonas), es posible debido al ataque del grupo carbonilo de la acroleína (condensación de Claisen-Schmidt). Por lo general este tipo de reacciones no dan buenos rendimientos, aproximadamente 30 a 50% [79] .

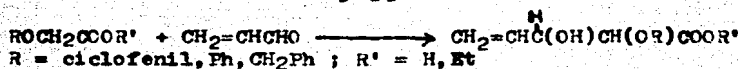
Preparación de halenos [80] :



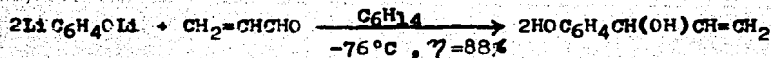
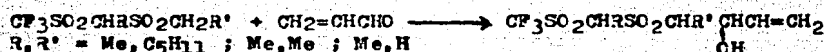
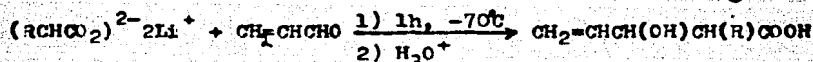
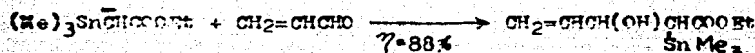
Síntesis de ésteres α,β -insaturados [81,82] :



Alquilación de alcoxiacetales [83] :



Adición del dianión de un ácido carboxílico o equivalente [79,84, 85,86] :

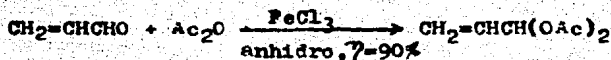


El ataque nucleofílico al grupo carbonilo de la acroleína, con una subsecuente reacción de eliminación, la convierte a compuestos butadiénicos, este ataque es similar a una condensación del tipo Knoevenagel. Este comportamiento ha sido observado en compuestos que tienen metilenos activos, en presencia de algunas sales metálicas.

2.2.5 Adición electrofílica.

a) Anhídridos.

La acroleína reacciona con anhídrido acético, y forma el 1,1-diacetoxi-2-propeno, con una conversión del 90% [53] :



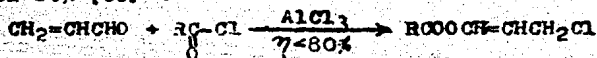
La reacción corresponde a la conversión de los aldehídos alifáticos; en contraste con esto, la reacción de acroleína con ácido acético da β -acetoxipropionaldehído.

b) Reacción con ceteno.

La ceteno se adiciona a la acroleína en presencia de $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$ para formar la β -vinil-lactona [87] :

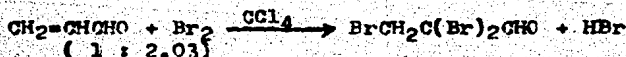
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O}}{\text{CH}-\text{O}}$$

La acilación de acroleína en presencia de AlCl_3 da un rendimiento del 80% [88] :



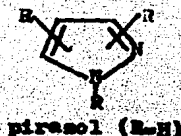
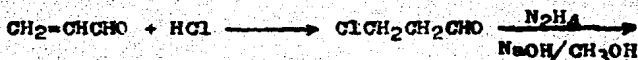
c) Halógenos y HX.

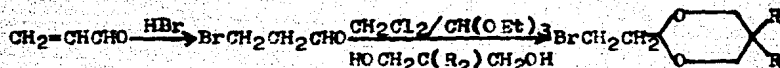
En la halogenación ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) de acroleína en disolventes orgánicos inertes, se forma el α,β -dihalopropionaldehído. Un caso particular es la formación del 2,2,3-tribromopropionaldehído [89] :



La halogenación en sistemas acuosos forma 2-cloroacroleína o α -cloro- β -hidroxipropionaldehído, dependiendo en cada caso de las condiciones especiales de reacción [1,5] .

El HCl se adiciona rápidamente a la acroleína para dar β -cloropropionaldehído inestable, el cual interviene en la síntesis de los pirazoles [90] y los β -haloacetales [91] :



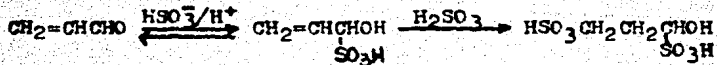


d) H_2SO_3

Los bisulfitos se adicionan a la acroleína en dos pasos.

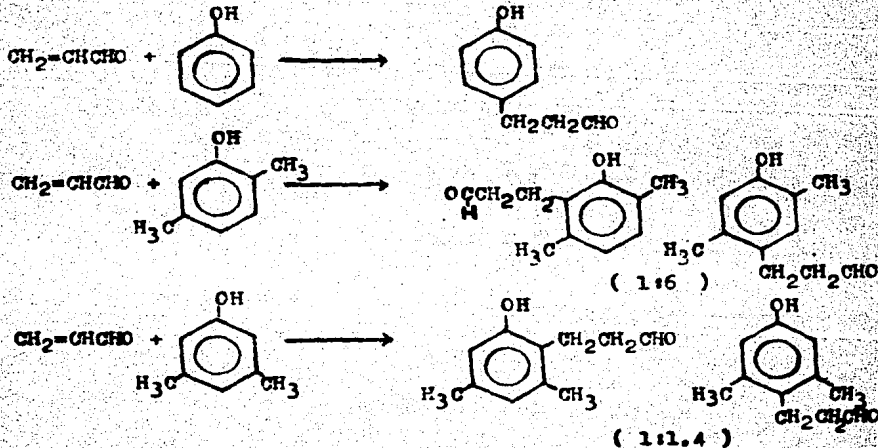
La reacción total consume 2 moles de H_2SO_3 por mol de acroleína. Solamente la primera mol de bisulfito se adiciona reversiblemente; el remanente, si se encuentra en pequeñas cantidades, puede ser eliminado por acidificación y calentamiento.

El primer paso (catálisis ácida), es la adición reversible al carbonilo y la segunda adición (paso de terminación), da ácido β -hidroxipropan-1,3-disulfónico [5]:

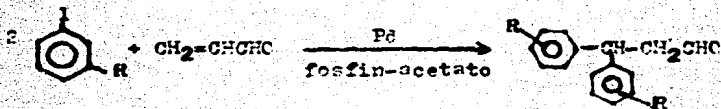


e) Adición electrofílica
(Fenoles, ariloduros).

Sebenik y col. estudiaron la reacción de acroleína con fenoles, encontrando que la adición de acroleína depende del tipo de sustituyentes que contenga el anillo aromático [92,93,94]:



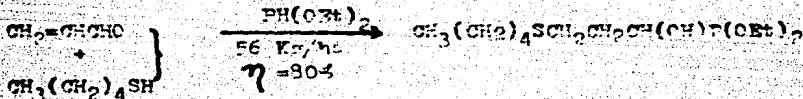
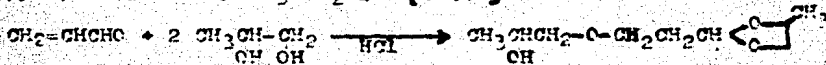
Los ariloduros se adicionan a la molécula de acroleína en el caso de Pd [95]:



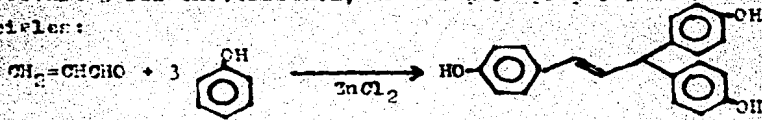
2.2.6 C = C y CH = O simultáneos.

El formaldehído condensa con la acroleína y con una estequiometría adecuada se obtienen buenos rendimientos en la conversión de pentaeritrol, [96].

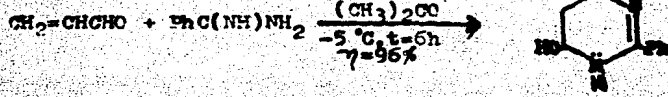
La acroleína forma productos de adición 1,4 estables con: bisulfato de sodio, 1-hidroxipropeno, ácido 1,3-bencendisulfónico, sales disulfónicas, propilenglicol y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SH}$ [97, 98]:



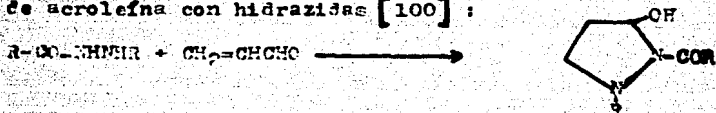
La reacción de acroleína con un exceso de fenol en presencia de un catalizador ácido, produce los isómeros orto y para sustituidos (1-propenil-3-ilideno)trifenol, usados para preparar resinas epoxídicas específicas:



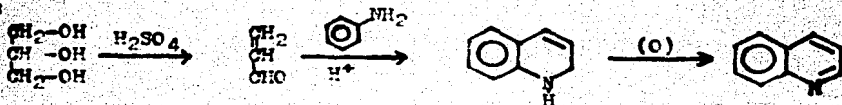
La acroleína y la urea, forman el hexahidro-2-oxo-4-pirimidinil urea, que se usa como fertilizante de reposición lenta. Weis y col. estudiaron la síntesis de compuestos pirimidínicos a través de una cicloc condensación de acroleína y benzamida [99]:



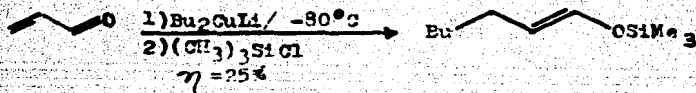
La síntesis de pirrolidinas también involucra una ciclocondensación de acroleína con hidrazidas [100]:



La reacción de Skraup de anilina y glicerol, a través de muchos estudios, se ha visto que involucra a la acroleína como un intermediario:



La reacción de acroleína con dialquilequ coastos de litio da productos de adición 1,4 casi exclusivamente ($\geq 99/1$) Chuit y col. informan su favorecimiento por disolventes no polares [101], por ejemplo:

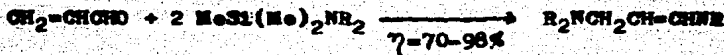
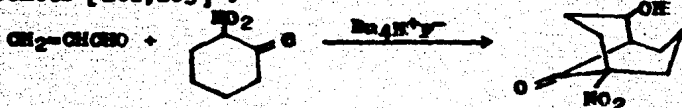


En condiciones de reacción adecuadas, la acroleína y el ácido cítrico, se condensan para formar el 3-ciano-5-metil-2-(3H)-furanona, utilizado en cirugía ósea como adhesivo.

A 350-400°C y con catalizador ácido ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ etc.) se lleva a cabo la aminación de acroleína para formar la piridina y la 3-picolina. Posteriormente puede oxidarse hasta ácido nicotínico (niacina), este amino es usado comercialmente y representa un uso importante para la acroleína. En la reacción de acroleína con amoníaco y catalizador de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, se obtiene una relación 3-picolina/piridina de 2-3/1. Cuando la aminación ocurre en ausencia de oxígeno, con los mismos catalizadores, se favorece la piridina sobre la 3-picolina en una relación de 1.5 : 1, pero puede llegar a una relación de 10 : 1. Parece ser que la piridina procede por adición 1,2 mediante un mecanismo cíclico.

A bajas temperaturas y con catalizador de Ni, el amoníaco se adiona a la acroleína para dar 1,3-propanodiamina.

Otros ejemplos de reacciones simultáneas del C=C y OH=O son las siguientes [102,103] :



2.2.7 Polimerización.

La gran tendencia de la acroleína a polimerizarse, junto con las diversas probabilidades de seguir uno u otro mecanismo presentan grandes dificultades para encontrar una descripción real de su polimerización.

Si la acroleína se almacena por mucho tiempo, se forma un producto insoluble y sólido en el tanque colector. Este producto se conoce como "disacril" y fue descubierto por Redtenbacher en 1843. Wern y sus colaboradores dedujeron que la probable estructura de la poliacroleína puede ser descrita como parámetro de las estructuras de los tetrahidropiranos [1,2,5].

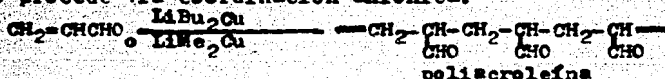
La polimerización de la acroleína puede ser controlada por varios métodos. Estos métodos pueden dividirse en: polimerización vinílica 1,2 y/o carbonílica 3,4 dependiendo del mecanismo usado para iniciar la polimerización. No hay ninguna evidencia de la probable polimerización 1,4 de la acroleína, como sucede con la molécula simétrica del butadieno.

a) Polimerización aniónica.

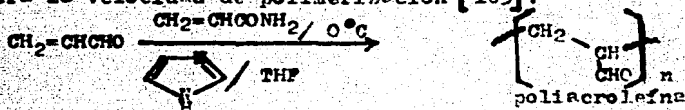
La polimerización aniónica de acroleína en disolventes tales como tetrahidrofurano, dimetilformamida y tolueno e iniciadores tales como etil sodio, butil-lítio, sodio, tributillfosfina y cianuro de sodio, se lleva a cabo a temperaturas entre -60 y 20°C, convirtiéndose en polímeros de excelente solubilidad e incluso se usan como disolventes orgánicos.

Ejemplos:

Polimerización con LiBu_2Cu [104], en éste caso se usa PhNO_2 o hidroquinona para controlar la velocidad de polimerización cuyo mecanismo procede vía coordinación aniónica.



Polimerización con imidazol, en presencia de acrilamida, lo cual acelera la velocidad de polimerización [105]:



Usando el sistema piridina-agua como iniciador y en presencia de propionamida, se obtienen idénticos resultados, pero el polímero muestra una disminución en su viscosidad.

En la polimerización con Na-naftoleno [106]; las unidades de acroleína dependen de las constantes de propagación y de transferencia.

En contraste con el radical poliacroleína esos productos son insolubles en sulfitos acuosos o en soluciones de dióxido de azufre.

Las poliacroleínas aniónicas son termoplásticas.

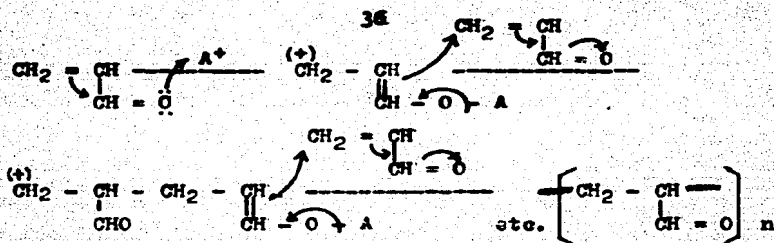
Existen muchas caracterizadas, todas repiten sus estructuras unitarias:



Por polimerización aniónica de acroleína en solución, especialmente cuando se usan aminas como iniciadores, se obtienen productos similares. El hecho de ser inducidas a formar grupos vinilo libres es una notable propiedad de las poliacroleínas aniónicas.

b) Polimerización catiónica.

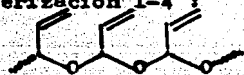
La polimerización catiónica es similar a la aniónica, se inicia por catálisis ácida general. Los iniciadores son ácidos de Lewis (A^+);



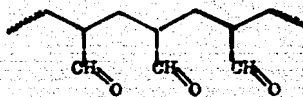
Para iniciar este tipo de polimerización se puede utilizar trifluoruro de boro/éter usando dioxano, cloroformo o tetrahidrofureno como disolvente, se producen así polímeros y productos de características similares a la polimerización aniónica.

2.2.8 Homopolímeros.

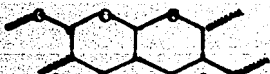
El grupo aldehído y el grupo vinilo, pueden polimerizar individual o simultáneamente mediante dos rutas: la aldehído-vinílica o la polimerización 1-4 :



polímero 1,2



polímero 3,4



polímero aldehído-vinílico



polímero 1,4

La polimerización de acroleína se promueve por catálisis ácida, redox, radiación ultravioleta [107], radiación gamma, trialkilfosfina, materiales alcalinos, peróxidos y catalizadores aniónicos. Las propiedades de los polímeros de acroleína pueden regularse por modificación de las condiciones de reacción, el medio y catalizador empleado. Morita y col. estudiaron el efecto de la adición de poliacrilamida en presencia de imidazol [108,109] resultando un incremento de 1.7 veces en la velocidad de polimerización en EtOH/H₂O a 0°C, causado por la interacción primaria de la poliácroleína con imidazol.

Algunos polímeros son solubles en agua y en otros disolventes orgánicos.

gánicos.

Los polímeros de acroleína, con reacciones como la de Cannizzaro, oxidación, acetilación, reducción o hidrólisis; extienden las propiedades de la misma obteniendo utilidades subsiguientes.

El calor de polimerización de la acroleína es alrededor de 79.9 ± 1.6 KJ/mol (19.9 ± 0.4 Kcal/mol), varía dependiendo del polímero.

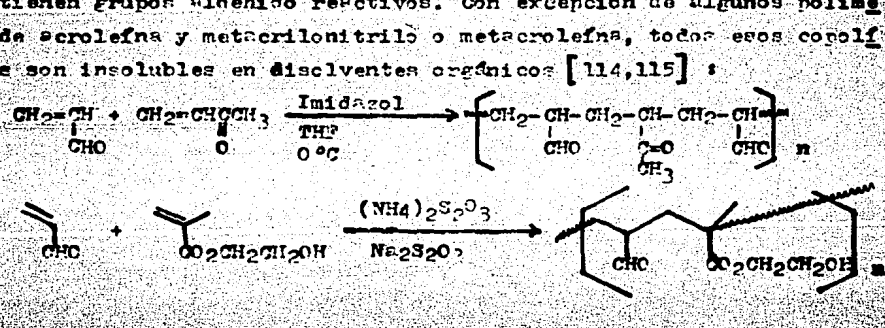
La homopolimerización puede realizarse en medio acuoso o no acuoso o incluso en emulsiones (heterofase). Esta polimerización puede ser catalizada por radicales aniónicos, tal como la benzofenona, por la transferencia directa de electrones al monómero.

Cuando se cataliza con dimetil-bis(dipiridil)Fe(II), metales quelatados con cobalto, hierro o manganeso y superóxidos de metales alcalinos [110], predomina la catálisis vinílica.

La poli-acroleína tiene propiedades termoplásticas, resistencia a los ácidos pero poca resistencia al agua [4].

2.2.9 Copolimerización.

La copolimerización de acroleína y otros compuestos vinílicos polimerizables como: estireno, butadieno, metilvinilcetona, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de 2-hidroxiethyl [111], acetato de vinilo, acrilatos, alcohol alílico, ésteres vinyl alquílicos, anhídrido maléico, maleimida, vinylpirrolidona [112,113], metacroleína y ácido acrílico, se realiza vía formación de copolímeros; los copolímeros tienen grupos aldehído reactivos. Con excepción de algunos polímeros de acroleína y metacrilonitrilo o metacroleína, todos esos copolímeros son insolubles en disolventes orgánicos [114,115] :



Un caso especial de copolimerización es la llamada "copolimerización a dos pasos" de poliácroleínas aniónicas con compuestos vinílicos, debido a la alta capacidad o tendencia a la polimerización de los grupos vinilo en este tipo de poliácroleínas [4,5].

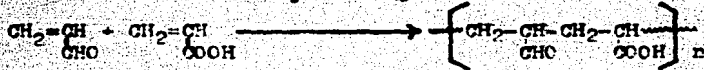
Copolimerización oxidativa.

También puede usarse H_2O_2 como iniciador de la polimerización de acroleína o poliácroleínas parcialmente oxidadas, pero si se usa en cantidades inadecuadas se pueden formar polímeros tipo radicales.

Estos copolímeros tienen estructura acrílica, son solubles en agua y altamente reactivos.

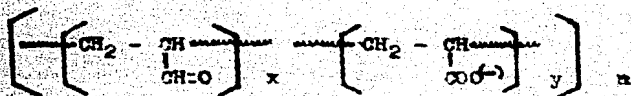
Con las cantidades estequiométricas correspondientes de H_2O_2 , la copolimerización oxidativa de acroleína y ácido acrílico, da lugar a ácidos poli(aldehído-carboxílicos). Debido a la alta eficiencia del H_2O_2 en las reacciones de transición causantes de la copolimerización los poli(aldehído-carboxílicos) formados son de distribuciones estrechas en cuanto a pesos moleculares.

Estos efectos pueden ser controlados por el uso de reguladores de la polimerización como el n-dodecilmercaptano, que da polímeros de peso molecular casi único [116,117]:



Este copolímero también llamado POC, se utiliza en tratamiento de aguas para inhibir la cristalización de sulfatos y oxalatos de calcio, $Fe(OH)_3$ y otras sales. Utilizando bisulfitos como iniciadores el copolímero adquiere propiedades anticoagulantes (sangre).

El hecho más importante de estos ácidos poli(aldehído-carboxílicos) es que tienen funciones aldehído con hidrógenos en posición α que pueden abstraerse con álcalis en reacciones típicas de Cannizzaro, para dar poli(hidroxil-carboxilatos) de importancia en muchas secuencias químicas. Su estructura general puede escribirse como:



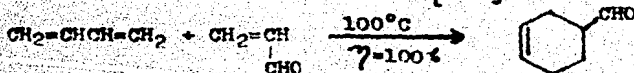
2.2.10 Reacción de Diels-Alder.

La molécula de acroleína cuenta con dos enlaces π conjugados en resonancia. Comparada con el butadieno simétrico, puede actuar como un dieno e un dienófilo, bajo las condiciones típicas de la ciclización de Diels-Alder.

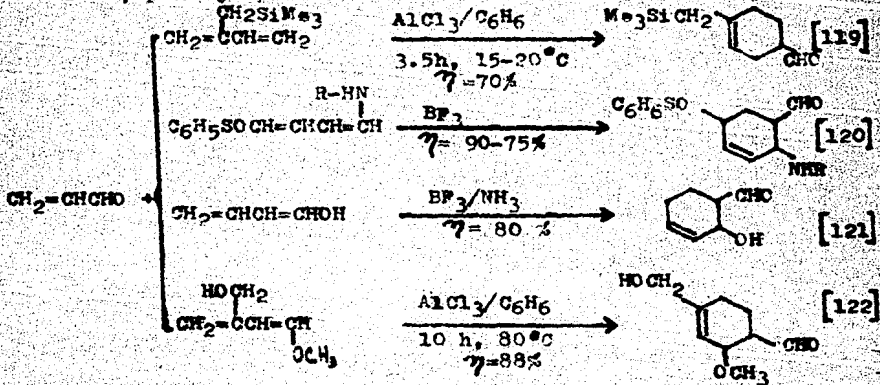
Acroleína como dienófilo.

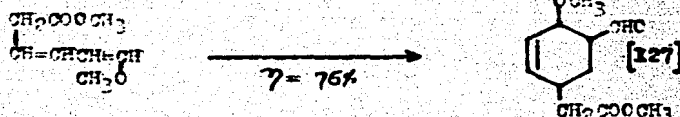
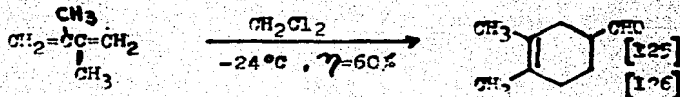
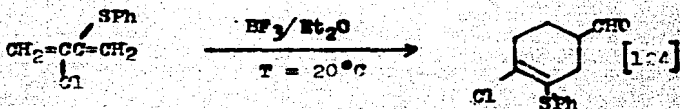
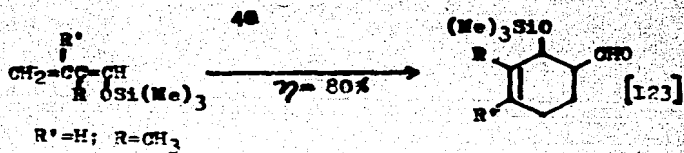
El doble enlace $\text{C}=\text{C}$ en la acroleína tiene deficiencia electrónica; de aquí que sea un dienófilo reactivo en la reacción de Diels-Alder.

La síntesis con butadienos y acroleína da tetrahidrobencaldehídos con un rendimiento cuantitativo [118].

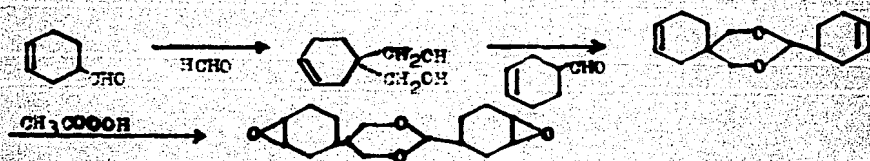


Los butadienos sustituidos reaccionan con acroleína dando productos isoméricos, por ejemplo:

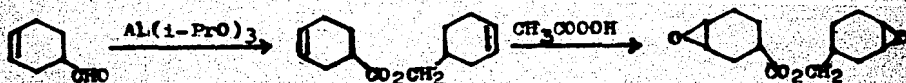




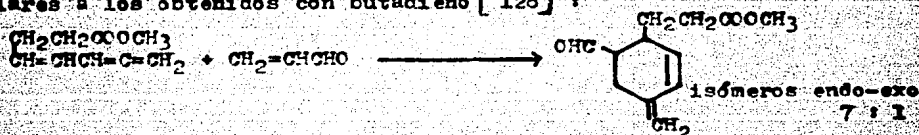
Esta reacción es de alto interés técnico debido básicamente a la posibilidad de convertir el tetrahidrobenzaldehído con formaldehído, el 1,1-bis(hidroxi)etil-3-ciclohexeno, el cual cobra importancia para la producción de resinas epoxicas de alta calidad:



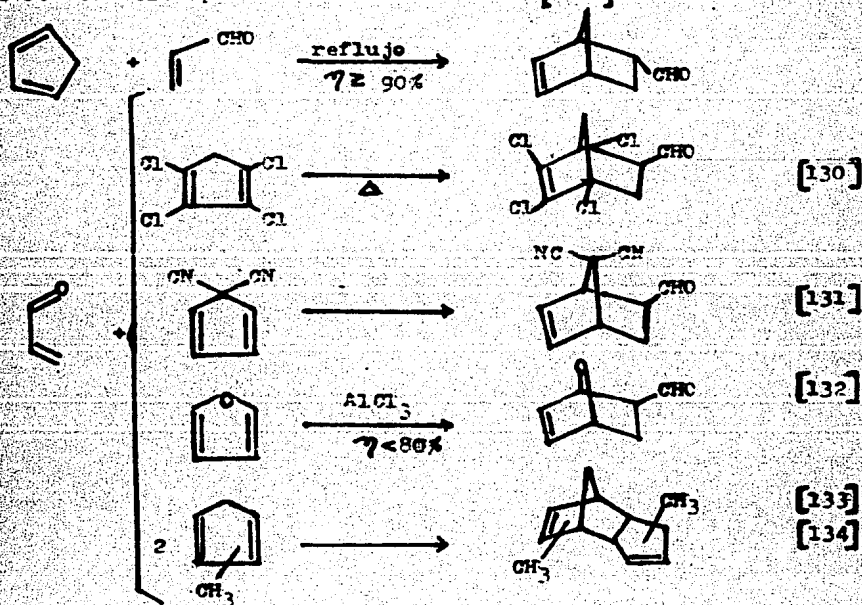
o bien el 3-ciclohexen-1-carboxilato de metil-1-(ciclohexa-3-enilo) y su epóxido correspondiente. Ambos epóxidos se usan (Union Carbide) en la fabricación de aislantes eléctricos por su resistencia ambiental, ruptura por flexión y otras propiedades eléctricas:



La reacción de Diels-Alder de acroleína con trienos da productos similares a los obtenidos con butadieno [128] :

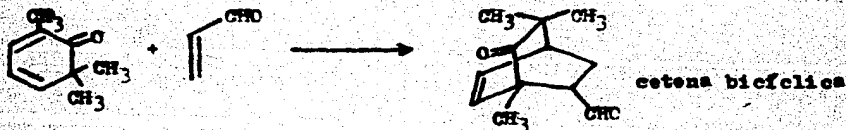


Una reacción similar es la síntesis del aducto endo-nitilentetrahidrobenzaldehído, con ciclopentadieno y acroleína, obteniéndose productos similares con ciclopentadienos sustituidos [129] :



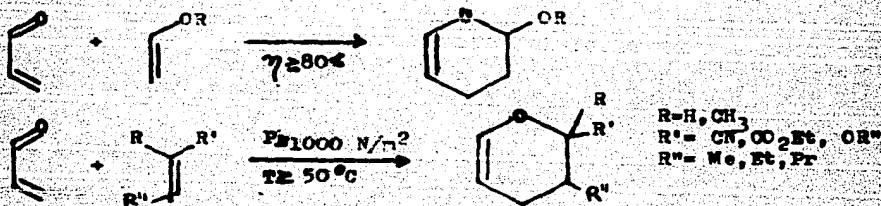
La hidroxilación del isobutendiol con H_2O_2 da el isocitritol. Bertrand y col. encontraron que las cetonas bicyclicas se pueden sintetizar mediante la reacción de Diels-Alder a partir de acroleína

[135]

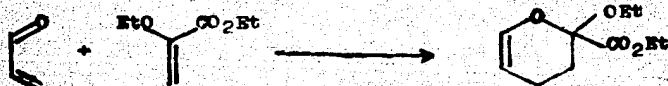


Acroleína como dieno.

En contraste a la reacción con dienos típicos, la acroleína actúa en sí misma como un dieno. Este tipo de reacciones se basan en la alta densidad electrónica del dienófilo, como es el caso de los ésteres vinílicos, con los que se pueden obtener conversiones mayores de 80%, compuestos como los acrilatos e los acrilonitriles dan mejores rendimientos. Estas reacciones son determinantes en las síntesis de 2-alcxi-2,3-dihidro- β -piranes a partir de acroleína y ésteres alquilvervinales [136]



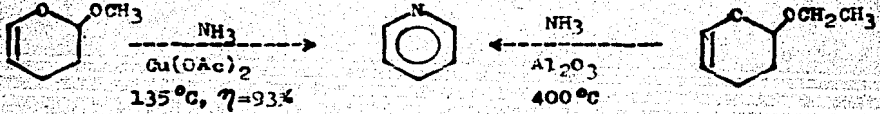
Los ésteres vinílicos con sustituyentes en R e en la doble ligadura dan lugar a un gran número de dihidropiranes, por ejemplo: R=2,2-dicloroacroleína, glicol ésteres (mono e divinil), 2-etoxiacrilato de etilo etc:



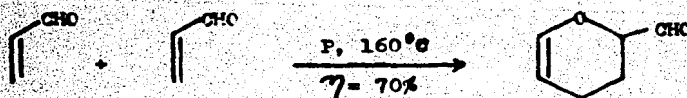
La reacción de acroleína con éteres alcoxi-vinílicos se reporta catalizada con sales de zinc y $ZnCl_2$, dando 95% de rendimiento (R-Me) después de 30 min. a $90^\circ C$; donde las condiciones de reacción son usualmente 1-2 h de 180 a $200^\circ C$ en ausencia de catalizador.

La hidrólisis ácida del alcoxidihidropirano de glutaraldehído, el cual se utiliza comercialmente en soluciones acuosas al 25 y 50% para el curtido de pieles, puede oxidarse a ácido glutárico e hidrogenarse (véase adelante) a 1,5-pentamediol, cuyos ésteres se plastifican y dan intermedios importantes en la producción de resinas alquídicas y poliuretanos.

La piridina puede obtenerse por amidación catalítica en fase vapor del alcoxidihidropirano (R=etil) sobre Al_2O_3 a $400^\circ C$ o por aminación en fase líquida (R=metil) a $135^\circ C$ con acetato cúprico como catalizador con un rendimiento del 93% :



De especial interés es la dimerización de la acroleína, donde ésta actúa simultáneamente como dieno y como dienófilo. Calentando la acroleína a presión y entre $150-170^\circ C$ se forma el 2-formil-2,3-dihidro- β -pirano:



La dimerización se lleva a cabo preferentemente en presencia de hidrogeno para inhibir la polimerización y esta es una ventaja para la eliminación del O_2 que se forma.

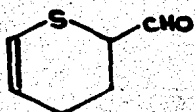
El dímero tóxico de acroleína puede ser utilizado en un gran número de reacciones químicas para dar productos de un alto valor técnico.

La hidrogenación selectiva del grupo aldehído usando cromita de cobre como catalizador, da 2-hidroximetil-2,3-dihidro- β -pirano; mientras que

La hidrogenación en presencia de níquel Raney, lo convierte a 2-hidroxi-2-metiltetrahidropirano.

La adición de alcoholes, fenoles o mercaptanos al doble enlace C=C de la acroleína, pueden ocurrir con el mismo mecanismo de síntesis de dienos.

Si la dimerización térmica de la acroleína se realiza en presencia de H_2SO_3 , se forma el 2-formil-2,3-dihidro-2H-pirano:



3 PROCESOS DE OBTENCION.

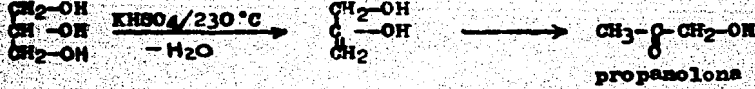
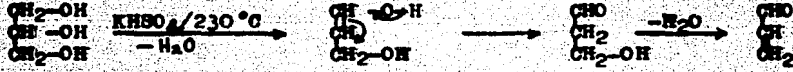
3.1 Síntesis de laboratorio.

3.1.1. Descomposición térmica de glicerol.

La acroleína se sintetizó por primera vez en el año de 1959 por deshidratación de glicerina con sulfato de magnesio.

Si se calienta el glicerol en presencia de agentes deshidratantes por ejemplo bisulfato de potasio ó magnesio, a 230°C, se produce acroleína. La reacción ocurre por deshidratación y transposición formándose el propenal y la propanolona, ésta no aparece entre los productos destilados, pues polimeriza transformándose en una resina termofija [1,2,4,6,7,10,137] .

El propenal ó acroleína se produce como resultado de la pérdida del hidroxilo secundario del glicerol; si la deshidratación ocurre con pérdida de un hidroxilo primario se forma la propanolona.



La obtención de acroleína por deshidratación del glicerol se realiza solamente a escala de laboratorio debido esencialmente a dos causas [22,138] :

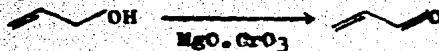
- (1) Altos costos de montaje del proceso y de materias primas.
- (2) Rendimientos muy bajos.

Por lo anterior la producción de acroleína en cantidades industriales era prácticamente prohibitiva.

3.1.2 Oxidación de alcohol alílico.

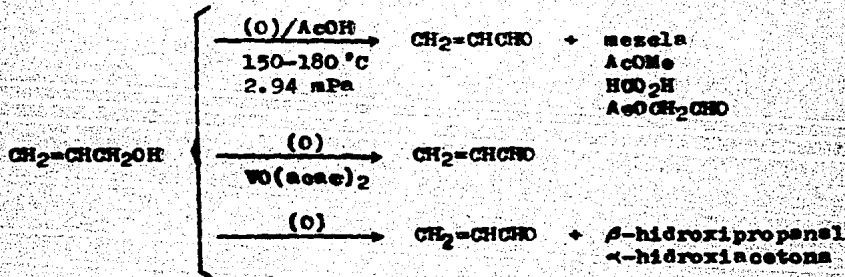
Los complejos alílicos en presencia de metales, luz ó peróxidos y bajo reacción oxidativa (en presencia de óxidos de metales de transición, sales y complejos), dan lugar a una variedad de productos, entre los cuales el más común es la acroleína, la facilidad de formación del complejo con el enlace π depende del metal de transición empleado.

El alcohol alílico se oxida a acroleína empleando óxidos de magnesio, cromo, níquel, plata y diversos catalizadores.



Por ejemplo:

$\text{VO}(\text{acac})_2$ (acac = acetilacetato), PdCl_2 , etc. [139,140,141].



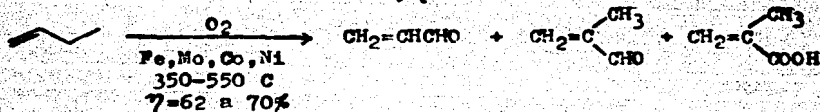
3.1.3 Oxidación de buteno.

En la producción de acroleína, metaacroleína y butadieno a partir de una mezcla con 33.4% de n-buteno y 47.3% de isobuteno, se emplea un catalizador con molibdato de Bi como promotor.

La temperatura de reacción es 350 a 550°C empleando 0.5 g de olefina/g catalizador y una relación molar alqueno- O_2 de 1:1.5.

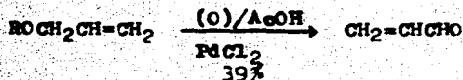
El catalizador contiene Fe, Co, Ni y Cr. Los metales promotores, como Fe (pero no Cr) incrementan la selectividad para acroleína. El catalizador más activo produce de 62 a 70% de acroleína y

metacroleína más ácido metacrílico, [142] :

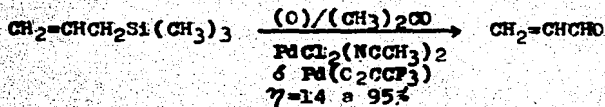


3.1.4 Otros.

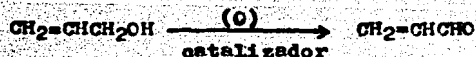
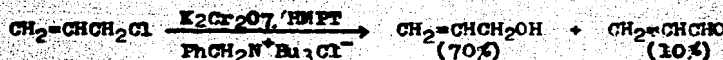
Acroleína por oxidación de ésteres alil alquílicos [143] :



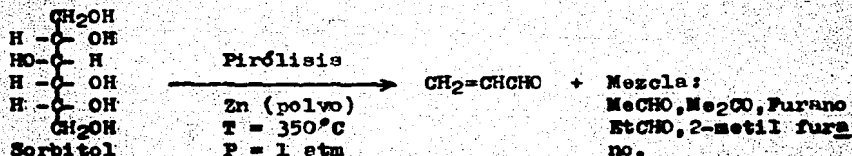
Preparación por foto oxidación de alilsilano [144] :



Oxidación de cloruro de alilo con dicromato en presencia de las cuaternarias de amonio [145,146] :



La pirólisis del sorbitol da lugar a una variedad de productos entre los cuales, el más importante es la acroleína [147] :



3.2 Procesos primarios.

3.2.1 Condensación de acetaldehído con formaldehído.

La acroleína fué producida por primera vez en Alemania a escala industrial (10 ton/mes) durante la 2ª guerra mundial. El método empleado fué la condensación catalítica en fase vapor de acetaldehído y formaldehído [26,27].



El catalizador usado, gel de sílice impregnado con 10% de sílice to. de sodio, no es específico para esta reacción. El formaldehído acuoso y un pequeño exceso molar de acetaldehído se vaporizan y pasan sobre este catalizador en un reactor tubular a una temperatura de 300-320°C [22]. Los productos de la condensación son separados fácilmente por destilaciones sucesivas y retornados al reactor para alcanzar una buena conversión total aprovechando la eficiencia de conversión por paso, siendo alrededor de 65% en base al formaldehído y 75% en base al acetaldehído.

La acumulación de material carbonoso, resultado de una reacción parásita, reduce la actividad de los catalizadores en un 40% por lapsos de 6 días [148]. La regeneración continua se logró mediante el paso a contracorriente de una mezcla vapor-aire estequiométricamente controlada y a una temperatura de 400°C.

El diagrama de este proceso, fig. 3.1, consiste básicamente en la alimentación de una mezcla de acetaldehído y formaldehído, previamente vaporizada, a un reactor tubular. Los productos de reacción se hacen pasar por un condensador para luego alimentarse a una columna de platos (1) de cuyo fondo se obtienen formaldehído y crotonaldehído que son separados mediante una columna de recuperación (3) de formaldehído.

De la fase ligera de la columna (1) se obtiene acroleína y acetaldehído que al condensarse se alimentan a una 2ª columna de platos obteniéndose así acroleína pura [149].

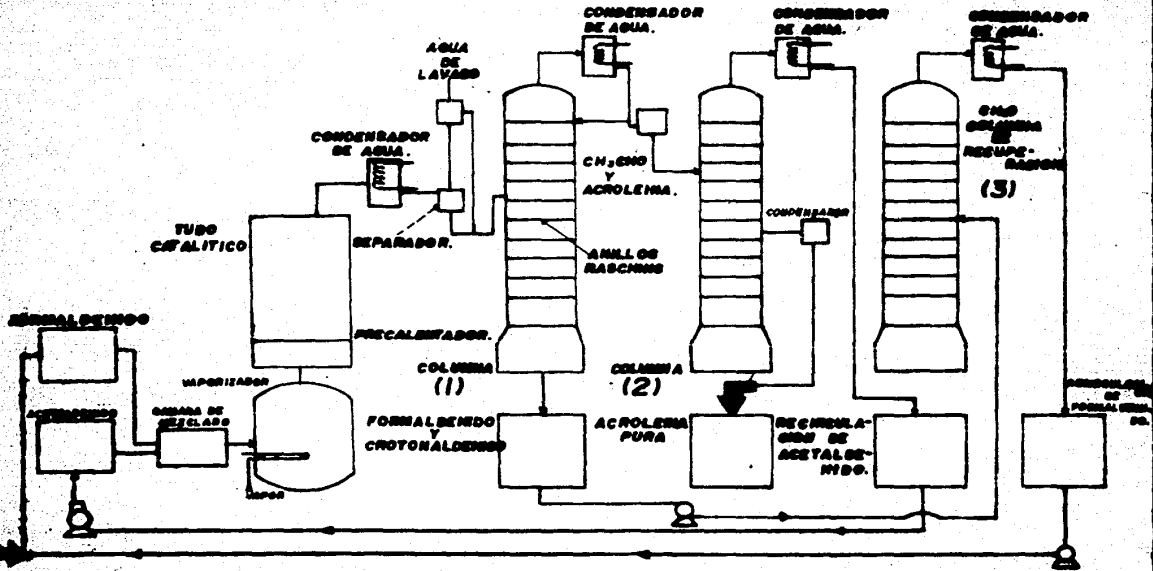
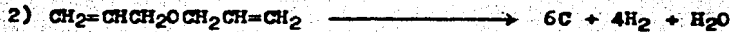
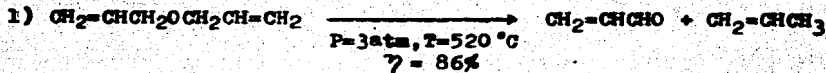


FIG. 2.1. **CONDENSADOR DE AGUA.**
 (Top - 200-250° C. - 100 mm. Hg.)
 PLATOS, COLUMNAS DE RESINA.
 FECHA: JUNIO DE 1951.

3.2.2 Pirólisis de éter dialílico.

Debido a que la acroleína es extremadamente reactiva, su demanda se incrementó para la manufactura de insecticidas, resinas, fármacos e intermediarios químicos, culminando con el desarrollo de un proceso a escala comercial y la instalación de una planta en 1947, con capacidad de producción de acroleína pura de 10,000 ton/mes (Shell Chemical Co.). El proceso involucra la pirólisis (cracking térmico) del éter dialílico, seguida por la destilación del producto crudo para producir acroleína de 96-98% de pureza.

Las reacciones químicas involucradas son [27] :

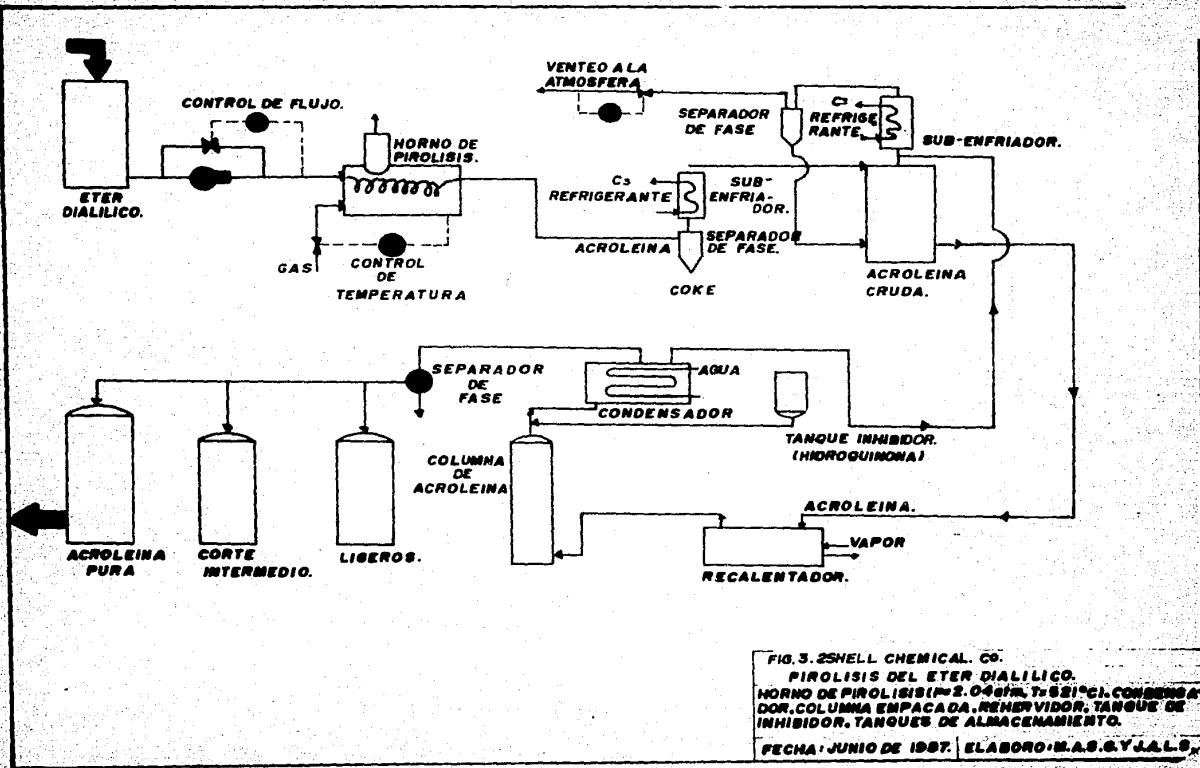


La primera ecuación es la deseada, es exotérmica y se lleva a cabo a 3 atm y 520°C. Bajo estas condiciones se consume aproximadamente el 90% del éter dialílico y la acroleína alcanza un 86% en mol como producto de la pirólisis del éter consumido. Como subproductos de esta reacción se forman: carbón, hidrógeno, agua y propionaldehído (como lo muestran las reacciones competitivas 2 y 3).

La planta puede dividirse en dos secciones: obtención semicontinua de acroleína cruda (pirólisis del éter dialílico y separación de propileno por condensación) y el sistema intermitente de purificación (destilación del producto crudo, almacenamiento y envasado para su venta).

La operación y descripción del proceso consiste básicamente de los siguientes pasos (Fig. 3.2) :

El éter dialílico líquido se carga al tubo del horno de pirólisis



sis con un flujo de 0.021 l/seg (0.33 GPM), se vaporiza y se convier-
te a acroleína a 2.04 atm y 521°C (30 psi-ga y 970°F). Los ligeros
se pasan a un condensador de agua con un flujo de 1.514 m³ (400gal)
desde la mayor porción del producto se condensa a 29.4°C (85°F) [138].

Es de gran importancia el control del sistema de pirólisis debi-
do a que los límites críticos indican la temperatura que debe man-
nerse para lograr el máximo rendimiento y la mínima formación de
coke. Este carbón acumulado se remueve con vapor de alta presión.

Finalmente la acroleína se pasa a través de una columna empacada
(diámetro=0.35m (12 pulg), sección de empaque=12.192 (40 pies); cuen-
ta con un rehervidor (capacidad=1.23m³ (325gal), superficie=4.645m²
(50pies²)) y un condensador (sup.de enfriamiento=7.897m²(85pies²)).
La acroleína cruda se manda a un tanque de almacenamiento.

El sistema de destilación se carga con acroleína mezclada con
propileno, el cual se remueve posteriormente. Después de este paso la
fracción final de ligeros contendrá la mayor porción de propionalde-
hído, agua y acroleína. En este punto el flujo de producto es de 1.89
x10⁻³ l/seg (0.03 GPM) y el reflujo de 0.1135 l/seg (1.8 GPM).

La remoción de ligeros se continúa hasta que el producto más al-
to sea acroleína con 96% de pureza. En este momento el flujo de pro-
ducto se incrementa a 0.025 l/seg (0.4GPM) y el reflujo disminuye a
0.038 l/seg (1.4GPM). De aquí la acroleína se manda a almacenamiento
en tanques previamente limpiados y purgados empleando gas natural,
sellando los recipientes.

Debido a que los polímeros de acroleína formados durante la des-
tilación ocasionan el taponamiento de la columna, se inyecta conti-
nuamente una solución de hidroquinona en acroleína al 20% en la lí-
nea de vapor entre la columna y el condensador y el flujo se ajusta
para lograr una concentración de hidroquinona de 0.2%.

3.2.3 Epoxidación de propileno.

La epoxidación de propileno por H_2O_2 en fase gaseosa se llevó empleando un catalizador conteniendo Si [150] .

Las condiciones de máxima selectividad se logran a temperatura de $500^\circ C$ y relación molar $C_3H_6:H_2O_2$ de 1:2 . La reacción se llevó a cabo con una alimentación al reactor de 4 a 10 l/h de C_3H_6 y 4 a 12 l/h de H_2O_2 , con una temperatura de 425 a $520^\circ C$. Bajo estas condiciones se logra una conversión de 15 a 65% y los productos de reacción son: óxido de propileno, acroleína, AcH y HCHO .

Empleando como catalizador Tl_2O_3 , la selectividad es de 16 a 35% con respecto al óxido de propileno. Sin embargo al emplear plata (Ag) como catalizador la selectividad desciende hasta 4% [151] .

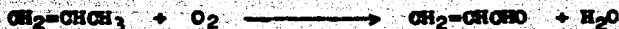
Debido al alto costo del catalizador, la baja conversión y selectividad para acroleína ; es inconveniente la obtención de la misma por este medio .

3.3 Subproducto de procesos.

3.3.1 Producción de glicerina.

El proceso corresponde a la oxidación catalítica en fase vapor del propileno para obtener acroleína y de ésta se obtiene finalmente acetona y glicerina [1,50] .

Reacciones:



Material requerido:

Base: 1 tonelada de glicerina (99% pureza).

Propileno 839.90 Kg (1850 lb) ; Oxígeno 280.84 Kg (460 lb)

Isopropanol 998.80 Kg (2200 lb) ; $H_2O_2(100\%)$ 440.40 Kg (970 lb)

El propileno y el vapor en igual cantidad se mezclan con oxígeno (25% en base al propileno alimentado) y se dosifican al reactor. Se utiliza un catalizador de óxido de cobre soportado en SiC. Alrededor del 20% de propileno se oxida a acroleína entre 1-10 atm y 300-400 C, fig. 3.3 .

Las condiciones típicas de reacción son 350°C, 2 atm y un tiempo de residencia de 0.8 seg . La mezcla de reacción se enfría y se destila para separar la acroleína del propileno que no reaccionó. La conversión de acroleína es de 85%. Parte de esta corriente puede enviarse a envasado para su venta como producto final [152] .

La acroleína purificada se hace reaccionar con isopropanol (2:6) en fase vapor y en presencia de catalizador a base de magnesio y óxido de zinc, la reacción se lleva a cabo a 400°C, convirtiendo la mezcla a alcohol alílico y acetona ; ambos se separan por destilación . El alcohol alílico convertido es del 77% basado en la acroleína cargada. Una vez purificado se mezcla con una solución de agua y H₂O₂ con pequeñas cantidades de óxido de tungsteno.

La temperatura de la reacción es de 60-70°C y el tiempo de reacción de 2h, produciéndose glicerina en solución acuosa.

La mezcla reaccionante se bombea y se recibe en los destiladores para obtener una glicerina de alta pureza . La conversión total a glicerina en base al propileno es de 50-60% .

Los rendimientos de las reacciones son bastante aceptables .

El propileno y el oxígeno son los únicos materiales requeridos como materias primas ya que el isopropanol y el peróxido de hidrógeno no pueden ser obtenidos a partir del propileno.

3.3.2 Ácido acrílico y ésteres acrílicos.

Proceso Nippon Shokubai

Dentro de la petroquímica del propileno, la oxidación a ácido acrílico y su posterior esterificación ha cobrado gran relevancia .

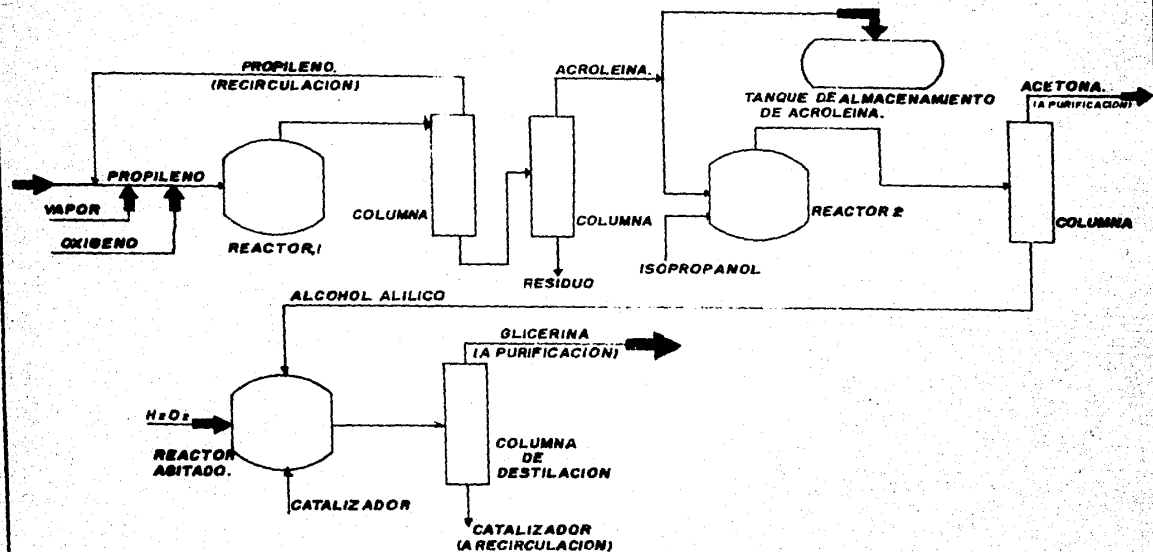


FIG. 3.3 PRODUCCION DE GLICERINA.
 REACTOR CATALIZADOR CuO/5I, P=2atm, T=350°C, T=0.8seg | COLUMNAS DESTILADORAS, REACTOR 2 (Cat: MgO, ZnO, T=400°C).
 FECHA: JUNIO DE 1987 | ELABORO: M.A.S.GY J.A.L.S.

A partir de 1970, mediante el proceso Shokubai, se comenzó la producción comercial de los acrilatos [153].

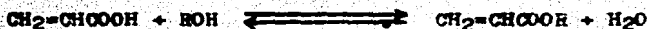
En este proceso, la oxidación se lleva a cabo en dos etapas.

La mezcla reaccionante constituida por propileno-aire-vapor, se alimenta al sistema de reactores (los reactores son multitubulares y de lecho fijo conteniendo el catalizador en los tubos).

Los productos de reacción se recogen en un absorbedor formando una solución acuosa de ácido acrílico en su mayoría. A esta solución se le dosifica un solvente adecuado y se introduce a un extractor, donde pasa a un separador y finalmente a una torre rectificadora obteniéndose ácido acrílico de alta pureza.

A la salida del primer reactor se puede recuperar acroleína como producto intermediario.

El ácido acrílico se esterifica con alcohol en fase líquida y en presencia de catalizador ácido:



mediante este procedimiento se producen metil y etil ésteres en forma continua.

El alcohol que no reacciona se separa por extracción y se purifica con destilaciones sucesivas para retornarlo a la zona de rectificación, fig. 3.4.

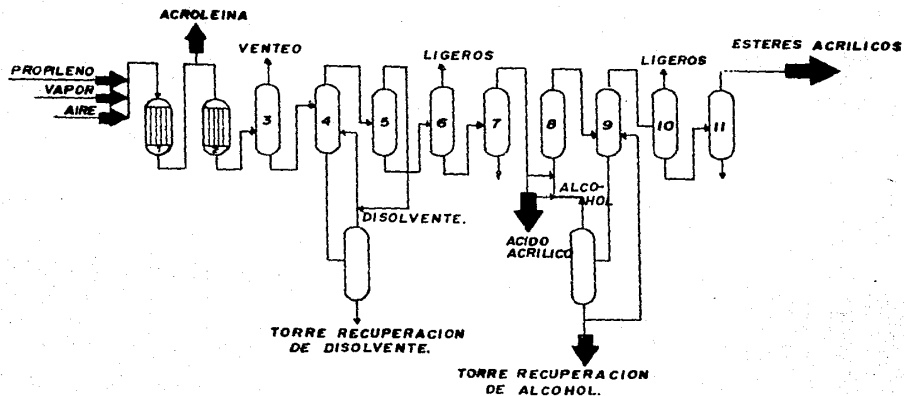
El ácido acético se produce en pequeña cantidad.

La vida útil del catalizador se estima en 3 años aproximadamente.

La planta comercial produce 50000 ton/año de ácido acrílico y 20000 ton/año de metilacrilato.

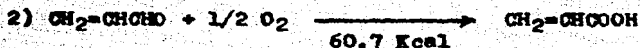
Condiciones de reacción:

	Primer reactor	Segundo reactor
Propileno (% vol.)	4-7	—
Vapor (% vol.)	20-50	—
Espacio velocidad (h ⁻¹)	1300-2600	1800-3600
Temperatura de reac. (°C)	300-400	200-300
Presión de reacción (atm.g)	0-1	0-1



**FIG. 3.4 PROCESO NIPPON SHOKUBAI
ACIDO ACRILICO Y ESTERES ACRILICOS.**
2 REACTORES MULTI-
TUBULARES Y DE LECHO FIJO CATALIZADOR: OXI-
DOS DE METALES POLIVALENTES. P: 0-10 ATM. T: 200-
400°C. 3. ABSORBEDOR. 4. EXTRACTOR. 5. SEPARA-
DOR DE SOLVENTE. 6. TORRE DE DESTILACION. 7. RECTI-
FICADOR. 8. REACTOR DE ESTERIFICACION. 9. EXTRA-
CTOR. 10. TORRE DE DESTILACION. 11. RECTIFICADOR.
FECHA: JUNIO DE 1987 ELABORO: M.A.S.G Y J.A.L.S.

La oxidación catalítica de propileno en fase vapor a altas temperaturas. Forma en un primer paso acroleína, la cual puede ser extraída como producto en la primera etapa de reacción.



El segundo paso de oxidación utiliza óxidos de metales polivalentes como mezcla catalítica, teniendo óxido de molibdeno en mayor proporción.

La conversión por paso de propileno a acroleína es de 95-100% y la conversión a ácido acrílico 85-90% en mol.

Uno de los objetivos de la adición de vapor a la corriente de reacción es aumentar la selectividad de los productos (ácido acrílico y acroleína respectivamente), ya que son fácilmente desorbidos de la superficie catalítica. El otro objetivo es disminuir el rango de inflamabilidad del propileno ya que se disminuye así la concentración de oxígeno en la corriente de reacción.

El equipo usado es de acero inoxidable ordinario y no es necesario equipo sofisticado o alguna aleación especial [153].

3.3.3 Ácido acrílico y ésteres acrílicos.

Proceso Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd. (MPCL)

Proceso para la oxidación catalítica de propileno a ácido acrílico y su esterificación con varios alcoholes.

El propileno se oxida con aire y vapor en una relación 8:67:25, sobre un catalizador desarrollado por MPCL, constituido por Mo, Bi, Ni, Co, Fe, Na, B, K/SiO₂. La catálisis da ácido acrílico con alto rendimiento (87% en mol), sin considerar el propileno que no reacciona y la acroleína recirculada al primer reactor. La vida del catalizador es mayor de 4 años manteniendo una concentración alta de propileno en la

alimentación gaseosa de ambos reactores; este sistema minimiza la dosificación de aire y vapor [154] .

La temperatura de reacción es 310°C, obteniéndose una conversión de 98.7% de propileno y un rendimiento de 78.9% con respecto a la acroleína [155] .

En la etapa de esterificación, el ácido acrílico se carga con el alcohol apropiado en el reactor. El proceso de etilacrilato es esencialmente idéntico al de metilacrilato, de aquí que puedan producirse alternativamente en la misma unidad. Para acrilatos pesados como el butil y 2-etil acrilato, la reacción puede llevarse a cabo en una resina catalítica de intercambio iónico. Fig. 3.5 .

Para ambos procesos de oxidación de propileno a ácido acrílico (Nippon Shokubai-Mitsubishi), es determinante la elección del catalizador para incrementar la rapidez y selectividad de la oxidación. Así por ejemplo [156] , la incorporación de Co y Fe en el catalizador a base de Sn-Mo, logra este incremento en las dos etapas de reacción.

En la primer etapa el propileno se convierte a acroleína sobre un catalizador conteniendo Sn-Mo-Fe logrando una selectividad del 100% y una rapidez de reacción de 3×10^{-8} mol/m²seg.

En la segunda etapa el propileno y la acroleína se convierten a ácido acrílico sobre un catalizador conteniendo Sn-Mo-Co logrando una selectividad del 40% y una rapidez de reacción de 2×10^{-8} mol/m²s .

La temperatura de reacción es aproximadamente de 340°C .

3.3.4 Acrilonitrilo.

Standard Oil Co. (Ohio).

En la manufactura de acrilonitrilo por amonoxidación de propeno en lecho fluidizado, se obtienen otros productos como acroleína y ácido acrílico [157] , pero en cantidades mínimas pues el producto principal es el de la amonoxidación. Fig. 3.6 [158] .

Si se emplea como catalizador el Fe, Sb/SiO₂ la conversión de propeno y el rendimiento de acroleína aumentan con el incremento del

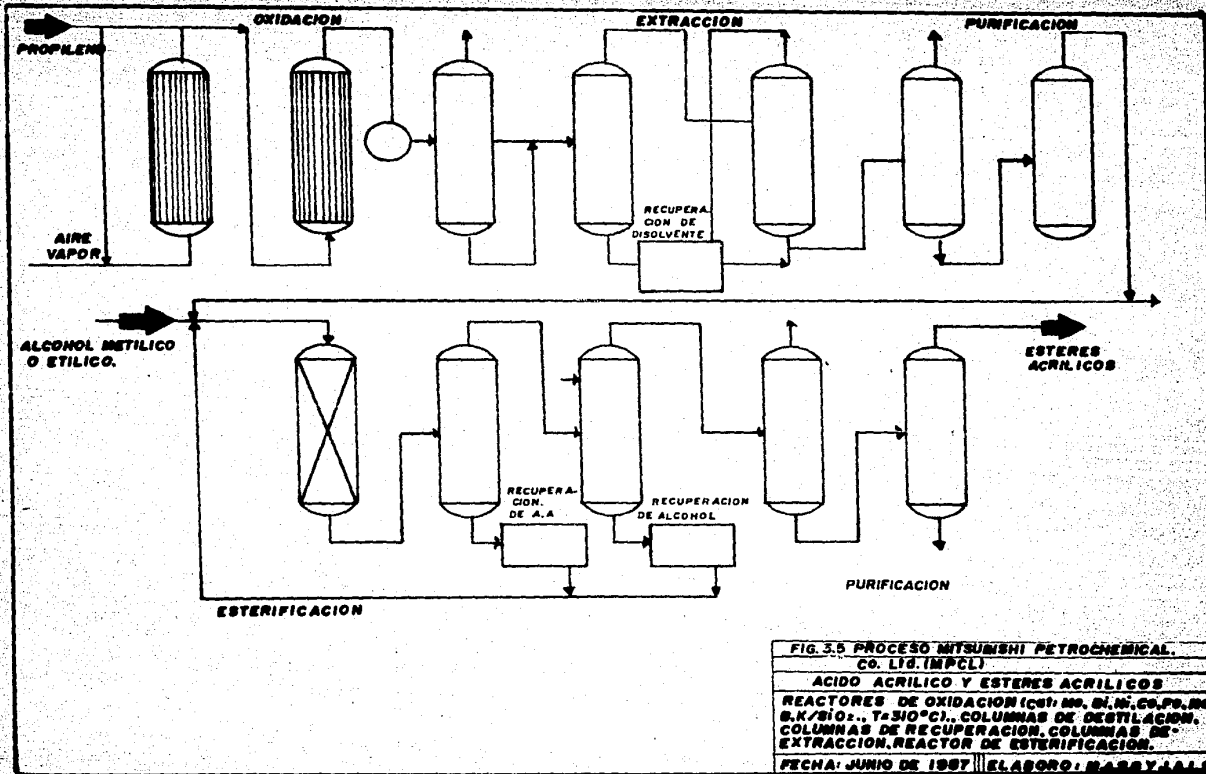


FIG. 3.5 PROCESO MITSUBISHI PETROCHEMICAL.
C. L. B. (M.P.C.L.)
ACIDO ACRILICO Y ESTERES ACRILICOS
 REACTORES DE OXIDACION (C1, C2), 800, 60, 60, 60, 60, 60,
 8, 4/310°C., T=310°C., COLUMNAS DE DESTILACION,
 COLUMNAS DE RECUPERACION, COLUMNAS DE
 EXTRACCION, REACTOR DE ESTERIFICACION.
 FECHA: JUNIO DE 1967 ELABORO: MARY J. ALB

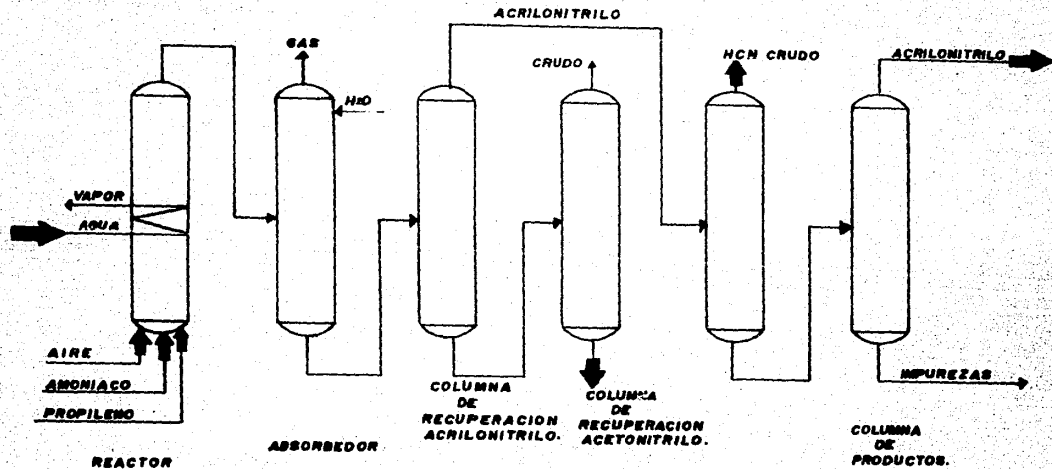


FIG. 3.6 STANDARD OIL Co. (ONID)

ACRILONITRILLO
 REACTOR DE OXIDACION COLUMNAS DE RECUPERACION Y PURIFICACION.

FECHA: JUNIO DE 1957 ELABORO: HASS Y JALS

SiO_2 . Esto no sucede para el acrilonitrilo [159] .

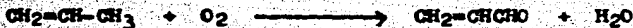
En la saponificación de un gas de escape que contiene: propeno- O_2 - CO - CO_2 -N en proporción (%) de: 0.9,1.8,1.8,3.9,91.5 se contactó con un catalizador conteniendo K,Ni,Co,Fe,Bi,P,Mo/ SiO_2 en un lecho fluidizado. La temperatura de reacción fué de 370°C con tiempo de contacto de 2.5 seg. Bajo estas condiciones se obtuvo un rendimiento de 40% con respecto a la acroleína y 17% respecto al ácido acrílico.

4 PROCESOS INDUSTRIALES. (Oxidación de propileno)

4.1 Desarrollo.

La oxidación de propileno a acroleína por sulfato mercurico suspendido en ácido sulfúrico diluido se conoce desde 1898 (Deniges), no obstante se estudió a fondo hasta principios de los años 40's, tomándola como base de los procesos comerciales para su obtención. En 1942 apareció en Alemania la primera ruta comercial a escala modesta [24].

En 1942 se descubrió la oxidación de propileno a acroleína en fase vapor en presencia de un catalizador de óxido cuproso, fué industrializado posteriormente en 1959 a una escala de 15,000-20,000 ton/año (Shell Chem. Co. Norco, Ea.) la mayor parte de esta producción se usó en síntesis de glicerol. A inicios del período de post guerra, diversas compañías comenzaron a distribuir acroleína obtenida por este método, pero debido a que la olefina usada en la alimentación debía tener características especiales, se optó por la oxidación de propileno con oxígeno.



Algunas compañías intentaron mejorar la reacción de Deniges, pero la adición de aire al propileno alimentado, provocaba la reducción del ión mercurico metálico y el hecho de que la oxidación de mercurio solo se llevara a cabo con agentes oxidantes caros como el HNO_3 , hacían poco costable el proceso.

En 1947 la Standard Oil Co. (New Jersey), descubrió que el óxido cuprico depositado sobre el gel de sílice (silicato de cobre) daba un rendimiento mayor de acroleína, mediante la alimentación de propileno y aire como agente oxidante.

En 1948 se publicaron una serie de patentes relacionadas con

la oxidación de propileno en presencia de catalizadores que contienen esencialmente óxidos cuprosos sobre soportes inertes. El óxido cúprico no funcionaba para estos casos porque era esencial mantener al cobre en estado cuproso y con el cúprico era necesario alimentar una mayor cantidad relativa propileno/aire, lo que limitaba la conversión. Por ejemplo: para una alimentación de 27.6% de propileno, 7.8% de oxígeno, 35.3% de vapor y 29.3% de nitrógeno la conversión típica por paso era aproximadamente 10%, con una eficiencia de proceso de 60%.

Las patentes posteriores se dedicaron a mejorar el sistema catalítico para aumentar su actividad y eliminar materiales no deseables en la fase gaseosa mediante la adición de halógenos y otros promotores de la catálisis.

Fue en estos tiempos cuando la Shell desarrolló el primer proceso de oxidación de propileno a escala comercial y las bases en la actualidad son las mismas; inicialmente se usó Cu_2O como lo patentó Detling y colaboradores en 1952 [160].

La recirculación requerida representaba una seria desventaja, además el óxido cuproso es susceptible a oxidarse y reducirse según las condiciones y el medio de reacción.

Montecatini descubrió una modificación del proceso de la Shell donde se usa tubería muy estrecha de cobre en el reactor. Apparently, en las paredes internas de la tubería se forma el óxido cuproso necesario, a la vez que su distribución es más uniforme, se permiten presiones de operación altas con equipo relativamente pequeño (≥ 25 atm) y recuperación isobárica del producto. No se usan diluyentes, se eliminan costos de soporte de sistemas complejos y se asegura la transferencia de calor al líquido circulante [161].

El Battelle Memorial Institute describe un sistema catalítico a base de selenita de plata, Ag_2SeO_3 , soportado en fibra de asbesto. El óxido cúprico fue eliminado como catalizador. La Distiller Co. Ltd. (DCL) demostró que la selenita de plata no podía clasificarse

como un catalizador, sino como reactivo; se comprobó que se forma un producto inorgánico, selenuro de plata, el cual no tenía actividad catalítica. Cuando se adicionó óxido cúprico como soporte de la Ag_2SeO_3 , se llevaron a cabo 2 reacciones concurrentes: la oxidación de propileno por Ag_2SeO_3 y la verdadera reacción catalítica relativamente lenta, donde todo el Ag_2SeO_3 había reaccionado. Esta velocidad se activaba por la adición de CuO al Ag_2Se que resultaba de la reacción de la Ag_2SeO_3 y se atribuyó a una pequeña concentración de selenita cúprica presente por la reacción de óxido cúprico con oxígeno y selenio:



La reacción global presenta altas velocidades de reacción, conversión por paso mayor de 80%, alimentación de 2% de propileno en aire y selenita de cobre sobre soportes tales como gel de sílice ó alúmina, el tiempo de contacto era aproximadamente 2 segundos con un baño térmico de 300 °C. El catalizador funcionaba mejor cuando se pasaba una corriente de aire que contenía Se ó SeO_2 soportado sobre óxido cúprico.

Una desventaja era la reposición continua de Se (0.5 mg/l), debida a su presión de vapor y actividad que causaban su precipitación fuera del reactor.

El selenio no es un elemento abundante y el abastecimiento de su demanda en altos volúmenes se vislumbró dudoso en la década de los 50's, esto hizo que la DCL abandonara los proyectos basados en este sistema catalítico, tales como silicato de cobre con selenio elemental [162], aluminato de cobre en conjunto con Se [163], etc.

La Standard Oil Company of Ohio (Sohio) descubrió un sistema catalítico basado esencialmente en los óxidos de bismuto y molibdeno, que superaba la desventaja de la volatilidad del Se con una conversión por paso satisfactoriamente alta. El sistema se prepara por evaporación a sequedad de una mezcla acuosa de nitrato de bismuto, ácido fosfórico y molibdenico y gel de sílice (30%), cuyo uso mentaba el costo del proceso [164,165,166,167] .

La conversión por paso era del 41% con una eficiencia del 72% para una alimentación que contenía 10% de propileno y un tiempo de contacto de 8 seg a 430°C. Aunque este rendimiento era inferior al obtenido con la selenita de cobre, la concentración de acroleína en la mezcla de reacción (un factor económico importante) era de 4% en volúmen, contra 1.6% en el sistema de selenita de cobre. El uso de molibdato o fosfomolibdato de bismuto fué aplicado comercialmente a inicios de 1960 en Lima, Ohio.

En 1959 DGL, descubrió un nuevo grupo de catalizadores. Cada miembro de este grupo contenía óxidos de antimonio en combinación con diversos óxidos metálicos polivalentes.

La combinación preferida era óxido de antimonio/óxido de estaño [168] , al cual actuaba en forma similar al molibdato de bismuto . En 1965 la Ugilor en Francia construyó una planta basada en este sistema catalítico con una producción de varios miles de toneladas al año .

4.2 Sistemas catalíticos.

La formación de acroleína en ausencia de catalizadores es virtualmente nula a cualquier temperatura .

A partir del descubrimiento de los sistemas catalíticos de molibdato de bismuto [169] y óxido de antimonio/óxido de estaño surgió una gran actividad de investigación acerca de la oxidación de propileno, en años recientes estos estudios se han dirigido hacia la producción de ácido acrílico y acrilonitrilo estrechamente relacionados

con la acroleína usándose en la mayoría de los casos, sistemas catalíticos similares o iguales. Las investigaciones sobre estos sistemas se informan en una serie de patentes y debido a su diversidad, número y complejidad se presentan clasificadas a manera de propuesta inicial tentativa, resumiendo la información y hechos más relevantes en cada caso.

4.2.1 Sistemas de Demigos.

No trata con precisión el sistema catalítico. Se ha vuelto a estudiar como un intento de reducir el costo de reoxidación de las sales mercuricas o mercurio metálico, incluyendo técnicas tales como la reoxidación electrofítica continua o reacción en fase líquida y temperaturas de 20-110°C (preferentemente 70-95°C) y $Hg(NO_3)_2$ como catalizador [170].

4.2.2 El proceso Shell.

Requiere gran exceso de propileno. Sistema: óxidos cuprosos. Las investigaciones se han dirigido hacia los aditivos generalmente introducidos en fase vapor para aumentar la eficiencia de los sistemas [171,172,173].

4.2.3 Mezcla de óxidos.

Los óxidos de metales polivalentes (CuO , Sb_2O_4 , SnO_2 , MoO_3 etc.) por si solos, pueden llevar la oxidación hasta CO_2 dando tasas de acroleína [174], pero en mezclas de ellos se observa un sinergismo pronunciado y conversiones por paso = 50% (Sb_2O_4/SnO_2) [175,176,177,178].

El Cu_2O es un compuesto clave en estos sistemas usándose en la mayoría de los procesos actuales de manufactura industrial, debido a su capacidad combinatoria con numerosos óxidos (de Se, Fe, Mo, Sb, etc) con rendimientos altos y uso mínimo de O_2 en la alimentación.

4.2.4 Catalizadores que contienen selenio (Se).

De todos ellos la selenita de cobre aparece como la mejor. Este

sistema aunque abandonado a la fecha continúa despertando interés en este campo.

4.2.5 Modificaciones al sistema molibdato de bismuto.

A partir del sistema desarrollado por la Sohio se ha derivado un gran número de patentes, las cuales siguen presentando al Bi y al Mo como base en combinación con otros componentes. La primera modificación significativa fué la adición de Fe siguiéndole otros elementos [179], la culminación fué un sistema compuesto por 6 elementos aparte del oxígeno (Bi, Mo, P, Ni, Co, Fe) los cuales daban rendimientos mayores al 70%. Este sistema presentaba algunas complicaciones en la alimentación, las cuales fueron vencidas por la inclusión de otros elementos como: Sn, Ta o As.

En la tabla 4.1 se resumen las modificaciones e información que se consideró más relevante.

Tabla 4.1 Sistemas Bi, Mo.

Sistema	Propietario	# Patente
Bi,Mo,Fe	Kaysnak	B P 908,655
Bi,Mo,Fe	Mitsubishi Rayon	Jap. P 5403/67
Bi,Mo,Al,Ta	Showa Electric	Jap. P 26283/67
Bi,Mo,As uno de (RSi)	Shell	US P 3,432,558
Bi,Mo,Fe,S	Asahi Kasai Kogyo	B P 1,095,008
Bi,Mo,Sn,Al	Asahi Electrochem	Jap. P 23926/68
Bi,Mo,Fe,As	Daicel	B P 1,182,824
Bi,Mo,Fe,S	Toyo Soda	Jap. P 13609/68
Bi,Mo,B,Si	Sohio	US P 3,362,998
Bi,Mo,Fe,Co,Fe	Nippon Kagaku KK	B P 1,128,031
Bi,Mo,Fe,Co,Fe,As	Nippon Kagaku KK	F P 1,514,163
Bi,Mo,Fe,Co,Fe-Ta o Sn	Degussa	Dutch P 6,915,168
Bi,Mo,Fe	DCL	B P 963,610
Bi,Mo,S	Sohio	US P 3,519,688

Los estudios más recientes sobre este sistema catalítico se ref

sumen en seguida, como continuación de la tabla 4.1

Sistema	Hom.	Conv.	Sal.	T	Propietario	Ref.
	(%)	(%)	(%)	(°C)		
Catalítico	—	65.5	86.2	320	Jaroslav	[180]
$BiMoCoNiFeK$	—	—	—	—	—	[181]
$BiMoCoNiTiFe$	—	—	—	—	—	[181]
$BiMoCoNiCoNiL$	—	—	—	—	—	—
Sal. Mo. y Ti	86.2	97.5	88.4	295	Nippon Shokubai	[182]
Sal. As, Pb, Sn, Co, Fe, Nb	—	—	—	—	—	—
Sal. Si, Al, Ti	—	—	—	—	—	—
$BiMoFeCoCoNiK$	—	91.0	94.0	350	Walter Ulbrich	[183]
$BiMoFeCoNiFeAlK$	76.8	78.4	98.0	320	Inst. Blachowia	[184]
$BiMoFeNiFeZn$	60.0	79.0	—	385	Inst. Cercarati	[185]
$BiMoCoFeCoNi$	79.2	94.0	92.5	351	Degussa	[186]
$BiMoCoFeCoNi$	79.2	94.0	92.5	351	Degussa	[187]
Los resultados obtenidos por la Kokai Tokkyo Koho son los siguientes (relación molar C_3H_6 -aire-vapor = 1:10:4):						
					# Patente	
$BiMoFe$	80.3	—	83.2	—	JP 5998,731	[188]
$BiMoCoFeK$	89.0	97.3	—	330	80,141,428	[189]
$BiMoFeMoCoV$	80.1	94.2	85.7	390	8,102,926	[190]
$BiMoCoFeCoV$	—	98.5	86.5	310	80,157,529	[191]
$BiMoCoFeFeCoNiTi$	90.5	98.6	91.8	310	80,145,632	[192]
$BiMoFeMoNiAlTiK$	89.5	96.7	92.6	320	8,155,331	[193]

4.2.6 Catalizadores a base de Mo, Te .

Existen pocos casos de sistemas que contengan Te en ausencia de Mo, la mayoría contienen ambos elementos. Esta combinación mejora la eficiencia catalítica (el Te es menos volátil que el Se y más accesible), siendo usado por diversas compañías [194,195,196,197, 198,199]. Este sistema puede clasificarse en la forma anterior para fines de resumen de información. Tabla 4.2

Tabla 4.2 Sistemas Mo,Te .

Sistema	Propietario	# Patente
Catalítico		
Mo	Socony-Vacuum Oil Co.	US 2,688,041
MoTe	Shell	US 3,166,572
MoFe	Socony-Vacuum Oil Co.	US 2,669,586
MoFePt	ICI	BelgP 671,437
MoFePt	ICI	EP 1,146,870
MoFeCr	Tea Gosei	FP 1,579,839
MoFeTi	Mitsubishi Petrochem.	FP 1,530,334
MoFeCo	Rohm and Haas	USP 3,441,613
MoFeCoFe	Union Carbide	USP 3,467,716
MoFeCoFe	Union Carbide	USP 3,440,180
MoFeCoNi	Goodrich	USP 3,497,553
MoFeCoNi	Goodrich	USP 3,492,247
MoTe-cesfatos de metales de las fam. III o VII	Goodrich	EP 1,146,637
MoFeW y uno o más (FeNiCoMn)	BASF	DutchP 6,906,212
MoFeNiCoW		
MoFeCoV y Bi o Sb		
MoFeTe y uno (SnBi)	Asahi Denka Kogyo	Jap.P 24645/68
MoFeW y uno (BiSbSb)		
MoCoW (uno o más)+Te	Shell	FP 1,342,903

4.2.7 Catalizadores que contienen antimonio (Sb) [176,200] .

Tabla 4.3 Sistemas Sb.

Sistema	Propietario.	# Patente.
Catalítico.		
Sb para de (MoPtCoNiSbCo)	DCL	EP 864,666
Sb para de (VCoPtNiSbSb CoSbPtNiSbSbPtSbSb)	DCL	EP 921,689
SbSb	DCL	EP 1,026,477

Sistema	Propietario.	#Patente.
Catalítico.		
Mo una de (P, Co, Ni, Pt, Ni, Mo, V, Nb, Ti)	DCL	USP 3,408,400
Pt una de (Ni, Co, Sn, Bi, Sb, Sn)	Mitsubishi Rayen	Jap.P 1,3963/68
Pt una de (Ni, Bi, U)	Mitsubishi Rayen	Jap.P 27848/68
Sn y otro metal	Nitte Chem. Ind.	DutchP 6,911,897
Sn, Fe, (P o B) (V, Mo o W)	Nitte Chem. Ind.	Belg.P 730,696
Sn, Mo, Cr	Osaka Gas	Jap.P 26205/67
Sn, Fe	Shio	GP 1,265,731
Sn, U una de (Bi, Sn, Pt, Ni, Ag, Fe, Cr, Co, As, W, V, Th, Zr, Ca, Ni, Pb, Al, O, Sb, Cs)	Shio	USP 3,328,315
Sn, Bi, Ni, Fe, Co, Ni, Cr	Sineckov	AP USSR 823,380 [201]
Sn, Bi, Ni, Fe, Co, Ni	Majer Ivan	Czech 185,016 [202]
Sn, Fe, Ni	Stamicarbon B.V.	EP 115,646 [203]
Sn	Shio	USP 3,428,674
Sn, Fe	Shio	USP 3,468,958
Sn, Ni	Shio	USP 3,445,520

4.2.8 Otros catalizadores.

Son relativamente pocos los sistemas catalíticos no incluidos en los grupos anteriores [204], en la tabla 4.4 se mencionan algunos.

Tabla 4.4 Otros sistemas.

Sistema	Propietario	# Patente.
Catalítico.		
Mo una de (Co, Co, Fe, Ni, Sn)	Asahi Denka Kogyo	Jap.P 23605/68
Pt, Ag, Co, Sn, Co, Fe, Bi, Th, U una de (Ni, Co, Ni, W)	Bayer	Can.P 588,908
Fe, Ni una de (Co molibdato, Ni molibdato, Cu fosfato)	Geedrich	USP 338,571
W, Sn, P	Knapsack	GP 1,221,208

Sistema	Propietario	# Patente
Catalíticos.		
Mo/Ps	Soc. Nat. des Petrol les d' Aquitaine	FP 1,426,166
Bi/V	Stamcarben	BP 950,686
grupos VB y VIB metales como Mo, Cr e W y P	Höchst	BP 998,465
Bi/As e As/Al/Co	Koayo Gijutsuia	Jap.P 7765/68
Bi/Co/V opcional P	Stamcarben	BP 1,015,180
Co/Mo/Si opcional As	ICI	BP 981,134
V	Standard Oil Co.	US 4,309,310 [205]
Mo	Leningrad Tech. Inst.	USSR 833,297 [206]
Bi/Al/Fe	Allied. Corp.	US 4,472,314 [207]
Ti/Mo/Pd	Distillers Corp.	US 4,499,301 [208]
Sn/Li/P	Phillips Petroleum	US 4,351,963 [209]
Zn/Al/V		
Fe/Mo/V	Allied Corp.	US 4,302,610 [210]
Bi/Al/V ; M=Ni/Co/Fe		
Pd una de (Pb/Bi/Tl/Fe e Hg)	Asahi Chem. Industry	FR 2,477,534 [211]
Fe/Co/Mo/W	Walter Ulbricht	DD 204,408 [212]
Fe/Co/Mo/Mn/Ni/Cr	Euseco Impianti Spa	DE 3,114,709 [213]

4.3 Manufactura actual.

La oxidación de propileno para obtención de acroleína a escala comercial, ha generado diversas versiones del proceso, que difieren considerablemente en los detalles de diseño, operación y en el catalizador utilizado.

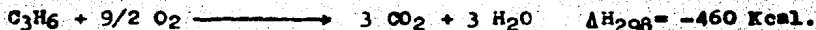
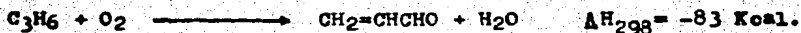
4.3.1 Reactivos.

La alimentación al reactor, a excepción de utilizar Cu_2O como catalizador, es una corriente conteniendo 2 a 10% en volumen de propileno, 40% o más de vapor (hace que la mezcla gaseosa no sea explosiva y aumenta la selectividad del catalizador) y aire (diferencia

a 100%). Cuando hay recirculación de gases (uso de O_2) es necesario alimentar oxígeno para mantener la concentración adecuada de este reactivo en el reactor, ya que hay mucho propileno y su conversión por peso es baja.

4.3.2 Sistema reaccionante.

En reactores de lecho fijo con coraza, es conveniente utilizar tubería con diámetro entre 0.5 y 2.0 pulgadas y un líquido como medio de transferencia de calor (comunmente una mezcla de $K^+/Na^+/NO_2/NO_3$), dada la exotermicidad de las principales reacciones :



Las condiciones de reacción dependen del catalizador usado; generalmente son: temperatura de 300 a 450°C y tiempo de contacto 1 a 10 seg.

En reactores de lecho fluidizado la reacción es susceptible de tratarse como una catálisis homogénea, en donde el tiempo de residencia del producto es mayor debido al tiempo adicional de dispersión turbulenta. La velocidad de reacción depende de la reacción de oxidación, del curso de la misma y del catalizador usado. La mezcla de reacción en fase gaseosa se enfría inmediatamente después de la zona de catálisis, ya sea por inyección directa de agua o indirectamente empleando un cambiador de calor.

4.3.3 Productos de reacción.

El producto mayoritario es acroleína.

Además de los óxidos de carbono y agua los subproductos son: formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, acetona y ácido acrílico, todos pueden producirse con cualquier catalizador. Por ejemplo cuando se utiliza selenita de cobre como catalizador se obtienen como subproductos significativos solamente acetaldehído y formaldehído los cuales constituyen cerca del 2% y el resto es acroleína. Proba

blemente la temperatura de reacción (320°C), en este caso, provoca que se formen estas pequeñas cantidades de subproductos. Pierrote y col. indican como composición de la acroleína cruda, por oxidación de propileno utilizando Cu_2O como catalizador, la siguiente [22] :

Componente	×Peso/Peso
Acroleína	80.0-90.0
Acetaldehído	3.0-10.0
Propionaldehído	0.5- 3.0
Acetona	1.0- 5.0
Materiales con alto p.de eb.	1.0- 2.0
Agua	2.4- 6.0

Los subproductos con altos puntos de ebullición, pueden eliminarse mediante lavados con agua a temperaturas cercanas al punto de ebullición de la acroleína.

4.3.4 Recuperación de acroleína.

La corriente obtenida como subproducto de reacción se enfría a temperatura ambiente y se pasa a una torre de absorción donde la acroleína y los productos solubles se disuelven a contracorriente con agua. La fase gaseosa consta principalmente de N_2 , O_2 , propileno, propano (constituyente normal del propileno comercial) y óxidos de carbono, junto con trazas de acroleína (1 a 2 ppm). Estos gases son descargados a la atmósfera.

La acroleína puede destruirse mediante agentes oxidantes, este método asegura una buena recuperación de los hidrocarburos que no reaccionan. Cuando existe una gran cantidad de propileno sin reaccionar, se aísla de la corriente gaseosa por absorción en aceite y se efectúa un agotamiento de los gases inertes (principalmente N_2 , CO , CO_2 y parafinas, las cuales estarán en pequeñas cantidades si se deficiente oxígeno en la alimentación), para fines de recirculación.

La concentración molar de acroleína en los gases de entrada al absorbedor, depende de la conversión por paso y de la concentración

de propileno en la corriente de alimentación. Para su presión parcial (P en atm) en los efluentes acuosos a temperatura ambiente, se encontró la siguiente relación:

$$P = 0.011x(\% \text{ de agua})$$

La acroleína acuosa se destila por el domo, en una columna de corte formando un azeótropo con agua. Se concentra y se adiciona hidroquinona para inhibir la polimerización. Se consideran iniciadores de la polimerización los peróxidos, producto del oxígeno disuelto. La cantidad de inhibidor empleada se reduce grandemente si la acroleína acuosa se somete a una desaeración y se calienta a temperaturas cercanas a su punto de ebullición a presión reducida.

4.3.5 Purificación.

Los productos recuperados son suficientemente puros para algunos usos. Se purifican por destilación fraccionada; mediante este método es posible hacer una buena separación del acetaldehído. El propionaldehído y la acetona, con volatilidades parecidas a la de la acroleína se eliminan mediante una destilación extractiva. Junto con el agua se obtienen otros compuestos polihidroxilados que pueden usarse como extractos. Pierret y col. informan que la adición de glicol para extraer el agua facilita la separación de los compuestos carbonílicos saturados de los no saturados.

La acroleína se obtiene después de varios pasos de purificación como un azeótropo con agua, ésta se elimina por destilación en presencia de un tercer disolvente tal como un hidrocarburo u otros. También se recomienda una extracción selectiva con glicerol.

4.4 Proceso Dunn.

Reacción:



Balanco de materiales:

Base = 1 ton. de acroleína (99%) , 7=85%

Propileno = 874 Kg

Oxígeno = 664 Kg

Si la acroleína no se acla y se transforma a glicerol (7=59%) el rendimiento total es de 50%, partiendo de las cantidades indicadas se obtendrían 966 Kg de glicerina para más 870 Kg de acetona ; requiriéndose 966 Kg de isopropanol y 426 Kg de H₂O₂ .

La oxidación directa con aire del propileno a acroleína incluye el uso de óxidos cupreses depositados sobre carburos granulares de silicio. La temperatura es de 350°C [214] .La composición en volúmenes de la alimentación es :

Componente	% Volumen
Propileno	20
Aire	20
Vapor	60

es una mezcla de propileno en igual cantidad de vapor y un 25% de O₂ basado en el peso del propileno [50,152] .El tiempo de residencia en el reactor de lecho fijo es aproximadamente 1 seg. La presión y temperatura durante la reacción pueden fluctuar de 1 a 10 atm y 300 a 400°C .

La mezcla de reacción se enfría y se destila para obtener la acroleína y el propileno que no reaccionó para ser recirculado (fig. 4.1) .

La conversión de propileno a acroleína es de 85% aproximadamente.

La composición de los compuestos carbonílicos en los productos es aproximadamente:

Componente	% Peso
Acroleína	90
Acetaldehído	6
Propionaldehído	2
Acetona	2

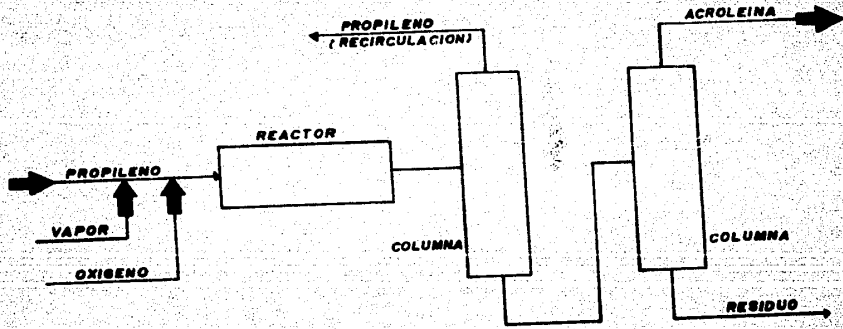


FIG. 4.1 PROCESO DUNN

PRODUCCION DE ACROLEINA.
 REACTOR CATALIZADOR: $\text{CrO}_3/\text{S.C.}$, $T=350^\circ\text{C}$ $P=10\text{ mm}$
 COLUMNAS DE DESTILACION:
 FECHA: JUNIO DE 1967 ELABORO: M.A.S.S.Y.J.A.S

En este proceso la vida del catalizador se mantiene por largos periodos haciendo interrupciones periódicas para activarlo con un flujo de oxígeno sin modificar condiciones de reacción; permitiendo así la remoción del CO en la corriente de recirculación de propileno [37].

4.5 Proceso Sohio.

El propileno, aire y vapor se alimentan al reactor que opera con una presión de 2 a 3 atm, temperatura de 315 a 371°C y un catalizador basado en óxidos de Bi, Mo, Ba y Si. La mezcla de reacción se pasa a una columna de extracción, separando el ácido acrílico que se forma. La corriente de proceso se somete a una destilación seguida de una extracción para separar el acetaldehído de la acroleína cruda. La acroleína obtenida tiene 95% de pureza (grado técnico) y una conversión del propileno del 94%.

Se concedieron seis licencias para usar este proceso, por ejemplo la planta instalada para Celanese en 1973 y tres plantas en USA con una capacidad global sobre 30 000 ton/año.

El diagrama de flujo del proceso se presenta en la figura 4.2 [215].

4.6 Procesos Nippon y Degussa.

Producción de acroleína, acetaldehído y ácido acrílico.

Debido a la gran importancia que tiene el sistema catalítico empleado en esta reacción para lograr la oxidación parcial selectiva del propileno con buen rendimiento, se han desarrollado numerosas patentes de las cuales se toman como representativas:

Sistema Catalítico	Conv. (%)	Rend. (%)	Productor.	# Patente.
BiMoNiSbFePO ₅	90	85.3	Degussa	P 781,438/72

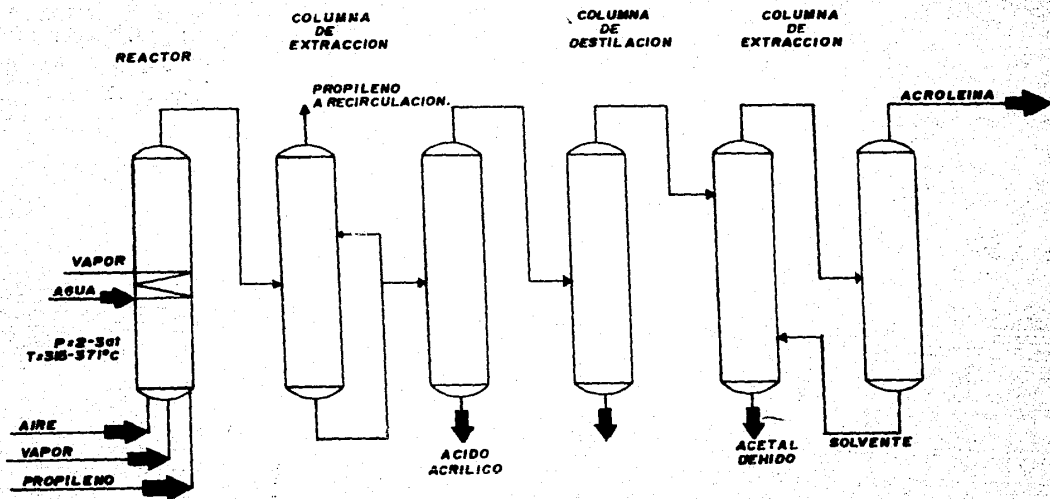


FIG. 4.2 PROCESO SOMIO

PRODUCCION DE ACROLEINA

REACTOR(C): SI, No. 00, SI, T=350-371°C, P=2-3 atm
 COLUMNAS DE EXTRACCION, COLUMNAS DE DESTILACION.

FECHA: JUNIO DE 1967 ELABORADO: M.A.S.G. Y.J.A.S.

BiMoNiCoFePK	96	88.0	Nippon-Kayaku	P 2,020,791/70
BiMoCoFeWLiNaK	97	92.0	Nippon-Shekubai	P 2,125,032/71
BiMoFeP	98	77.5	Farbwerke H&Wchst	P 1,272,912/61

La reacción involucrada es la siguiente [2,5] :



En conjunto, estos procesos se pueden describir como la oxidación catalítica de una mezcla gaseosa de aire, vapor y propileno en relación molar 1:10:2, poniéndose en contacto con el catalizador en un reactor especial (a), a una temperatura entre 350 y 450°C (fig. 4.3). La mezcla gaseosa de los productos de reacción se enfría con agua (b) y se manda a una columna de absorción (c) para extraer la acroleína como una solución acuosa diluida. El recalentador de la columna destiladora (d) nos lleva a la obtención de acetaldehído. La acroleína grado técnica (pureza= 95-97%) es recolecta por las columnas de fraccionamiento (e) y (f); contiene de 3 a 5% de agua y trazas de subproductos orgánicos y se estabiliza con 0.2% de hidroquinona. La acroleína convertida es aproximadamente 70% del propileno total alimentado. El ácido acrílico que contiene el agua de las torres de enfriamiento se recibe en otro plato de la columna de destilación donde los productos más pesados se recirculan al absorbedor y las impurezas de ácido acrílico se recuperan por el fondo de la torre. El ácido es subsiguientemente procesado y llevado hasta una pureza de 99.5% .

4.7 Proceso Shell.

La mejor ruta para obtención de acroleína es la oxidación directa de propileno [27], de acuerdo a la reacción ya mencionada .

Reactivos: la olefina puede consistir de propileno puro e comercial (mezclado con propano). El oxidante empleado puede ser aire u oxígeno. La adición de diluyentes en la corriente de alimentación puede ser ventajosa, ya que éstos funcionan como agentes de arrastre

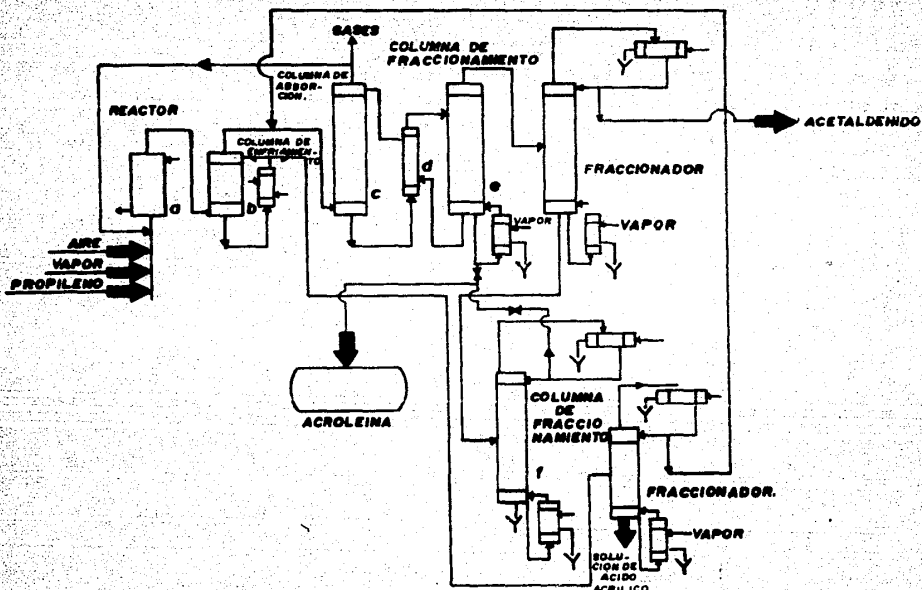


FIG. 4.3 PROCESOS NIPPON OSHIBA Y HOECHST

PRODUCCION DE ACROLEINA

REACTOR (A); BOMBAS Y TORRES OXIDAS; TUBOS CALIENTES;
CAMBIADORES DE CALOR; COLUMNAS DE ABSORCIÓN;
COLUMNA DE DESTILACIÓN; TORRE DE ENFRÍAMIENTO;
COLUMNA DE DESTILACIÓN; TORRE DE ENFRÍAMIENTO.

FECHA: JUNIO DE 1997 ELABORADO: MASS Y JALS

para la mezcla de reacción y ayudan a mantener uniformes las condiciones de reacción.

La relación óptima elefina-oxígeno es aproximadamente 1:1.5 cuando se opera con óxido de molibdeno-óxido de telurio como catalizadores [216]. Es factible usar un exceso de propileno y una deficiencia de oxígeno cuando se opere con catalizadores de Fe-fosfo molibdato de bismuto [217].

Temperatura de reacción: 250 a 500°C [217]. Cuando se opera a presiones cercanas a la atmosférica se puede trabajar con mejores resultados entre 380 y 410°C.

Presión de operación: de 0.1 a 10 atm.

Tiempo de reacción (contacto): 0.02 a 20 seg (preferentemente 0.2 a 5 seg). El espacio velocidad per hora del gas (GHSV), correspondiente al tiempo de contacto es aprox. 100 a 30,000 operando a presión atmosférica.

Medio de reacción: en fase vapor la mezcla de reacción consiste de: propileno, oxígeno, gases inertes (N_2) y vapor.

Dependiendo de la composición catalítica usada, es necesario inducir la corriente; en un proceso catalizado a base de hierro-fosfo molibdato de bismuto, el uso de vapor es obligatorio [217].

En fase líquida se usa una solución acuosa de $Hg(NO_3)_2$ como catalizador y medio [170].

Catalizador: para la oxidación de propileno en acroleína se han estudiado intensivamente una gran variedad de sistemas catalíticos (incise 4.3). Los correspondientes al proceso Shell y sus variantes se presentan selectivamente en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Catalizadores en el proceso Shell.

Sistema Catalítico.	Propietario	# Patente	Conv. (%)	Notas
Cu_2O	Shell	US 2,659,758	—	—
Cu_2O/I_2	Shell	US 2,879,300	—	(1)
$FeMoEP/SiO_2$	Knapack	US 3,171,859	70	(2)

Sistema	Propietario	# Patente	Conv.	Notas
Catalítico			(%)	
$\text{MoO}_3 + 8-18\% \text{FeO}_2$	Shell	US 3,168,572	----	(3)
$\text{MoBP/Al}_2\text{O}_3$	Shell	US 3,102,147	----	(4)
Cu	Montecatini	US 3,052,724	----	(5)
$\text{Bi}_2(\text{FeO}_4)_3$	Shell	US 3,177,257	----	---

Notas:

- (1) Trazas de iodo como promotor.
- (2) Rendimientos altos, del orden del 84%.
- (3) Centimide de Te crítica, recirculación y adición continua.
- (4) Similar a US 2,941,007 (Std. Oil Co. Ohio) .
- (5) Reactor tubular de cobre, sin diluyentes ni soporte .

Reactor: los reactores usados son de leche fije, leche movable y leche fluidizada.

Otro método de operación involucra el pase simultaneo de reactivos y catalizador suspendido, a través de una zona prolongada de reacción de área restringida tal como un reactor tubular, en espiral serpentina o de transferencia en línea, éste último cuenta con una provisión adicional para la inyección de oxígeno gaseoso a lo largo de la trayectoria de reacción (fig. 4.4) [218] .

Un esquema general de operación, involucra dos reactores. El primero contiene Cu_2O , es operado con una relación baja de oxígeno-propileno y temperatura menor de 400°C . Los efluentes que provienen del absorbedor en la primera zona de reacción, se dividen en dos fracciones diferentes: a la fracción pequeña se alimenta oxígeno concentrado y esta mezcla se recircula al primer reactor; a la fracción mayor se adiciona aire y se pasa al segundo reactor que contiene un catalizador de molibdato de bismuto, opera a temperaturas superiores a la primera zona de reacción (aproximadamente 375°C) y una relación alta de oxígeno-propileno [219] .

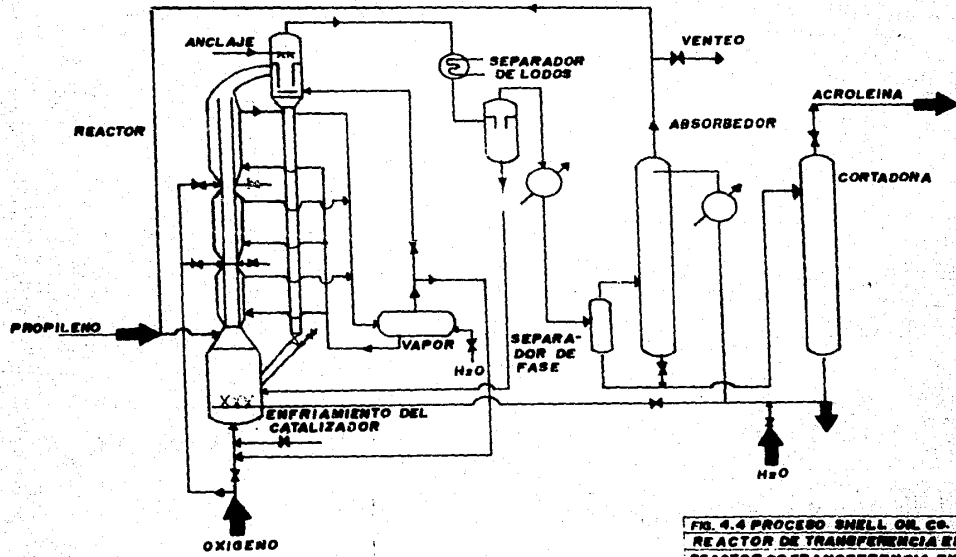


FIG. 4.4 PROCESO SNELL OX. CO.
REACTOR DE TRANSFERENCIA EN LINEA.
 REACTOR DE TRANSFERENCIA EN LINEA (CM 200 /
 T90, T=320-410°C, P=1612). CAMBIADORES DE CA-
 LOR, SEPARADORES DE FASE, COLUM. ABSORBEDORA
 COLUMNA CORTADORA.
 FECHA: JULIO DE 1987 ELABORO: HARR Y JALS

Recuperación de productos.

La acreolefina puede separarse de los demás productos de reacción por lavados con agua, pero debido a la alta presión de vapor de los componentes, la concentración de agua es baja y se requieren unidades de destilación grandes y costosas para su recuperación.

Además, hay tendencia a formar mezclas azeotrópicas, por lo que se prefiere lavar los gases con cetonas alifáticas saturadas (de 5 a 12 átomos de carbono) o mezclas de ellas. La acreolefina puede entonces separarse fácilmente de esta fase enriquecida por medio de una destilación flash [220]. La solución limpiadora debe mantenerse de -10 a -30°C y la presión generalmente es la misma bajo la cual se lleva a cabo la oxidación catalítica.

Otro esquema de separación que puede usarse es aquel en donde los productos de reacción pasan a través de un enfriador y después a un separador de fases. Los gases ligeros de este separador se comprimen y se usan como gases de extracción para eliminar los hidrocarburos y similares que no se convirtieron, los fondos se separan mediante una columna de extracción y se destilan para recuperar la acreolefina [221]. El diagrama de proceso se muestra en la figura 4.5

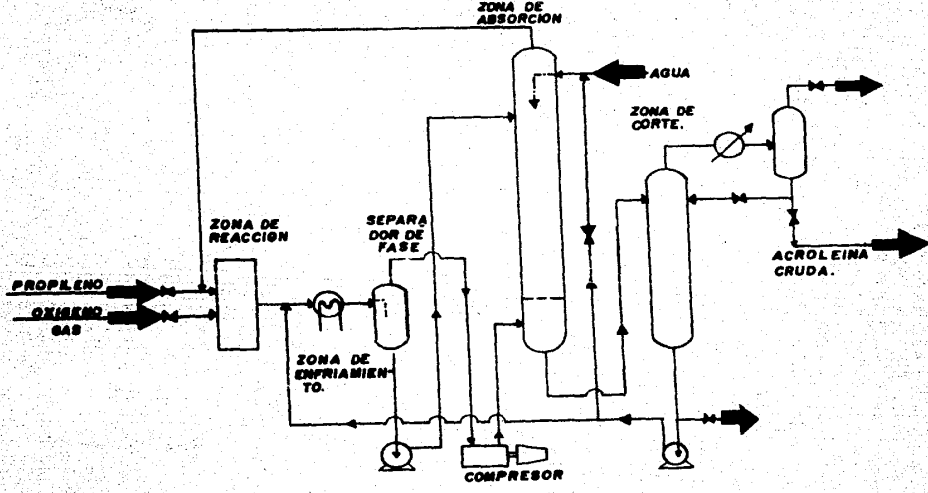


FIG. 4.5 PROCESO SHELL OIL CO.
 SEPARACION CRIOGENICA.
 REACTOR, ENFRIADOR, SEPARADOR DE FASE, CO-
 LUM. ABSORCION, COLUM. DE CORTE, BOMBAS, CO-
 MPRESOR.
 FECHA: JUNIO DE 1997 ||| ELABORADO POR Y. M. S.

5 DISCUSION.

Degussa desarrolló la primer técnica para sintetizar acroleína (1938) por condensación en fase vapor de acetaldehído y formaldehído.

Posteriormente la Shell ideó (1945) un nuevo método para la producción de acroleína por medio de la pirólisis del éter dialílico.

En 1959 la Shell empezó a producir acroleína a partir de la oxidación directa del propileno. A partir de este momento se estudiaron un sinnúmero de sistemas catalíticos; la Distiller Co. realizó las primeras modificaciones y en 1948 Shell publicó una serie de patentes que constituyen las bases actuales del proceso comercial.

Los datos sobre las propiedades físicas de la sustancia se proporcionan ampliamente en el inciso 1.2.

La molécula de acroleína posee 2 grupos funcionales: carbonilo y doble enlace carbono-carbono, resultando ser una molécula altamente reactiva, sus centros reactivos pueden reaccionar en forma selectiva o simultánea y polimerizarse; esto último se evita empleando inhibidores (hidroquinona), pues el producto formado (polímero disacril) es un sólido insoluble. La estabilidad de la molécula depende mucho del pH.

La acroleína se almacena bajo atmósferas inertes y bajas temperaturas.

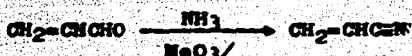
Todo el equipo de proceso y tubería bajo contacto con acroleína deberá contar con un sistema adecuado de desfogue. Para la construcción de este equipo y tubería puede emplearse cualquier material común (a excepción de Zn y Cu); normalmente se usa acero.

La acroleína es una sustancia altamente tóxica; su exposición directa causa daños físicos en ojos, nariz y piel (TLV_{máx} = 0.1 ppm en t = 8h). Por ingestión causa daños gastrointestinales.

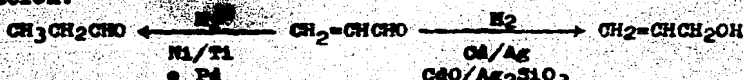
La principal demanda en el mercado de acroleína, además de la producción de metionina, es para la manufactura de sus derivados que son muchos y muy variados, por ejemplo: ácido acrílico, acrilonitrilo,

ésteres acrílicos, glicerol, acetona, acetaldehído, etc. Su potencial sintético es muy alto, dentro de sus numerosas aplicaciones destacan:

Oxidación:



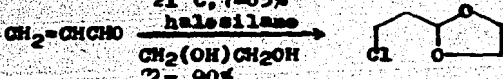
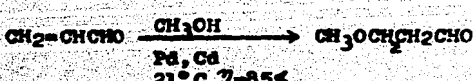
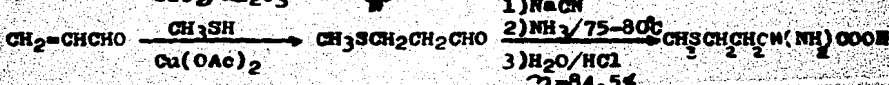
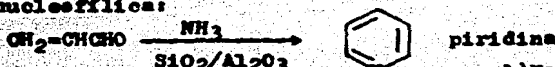
Reducción:



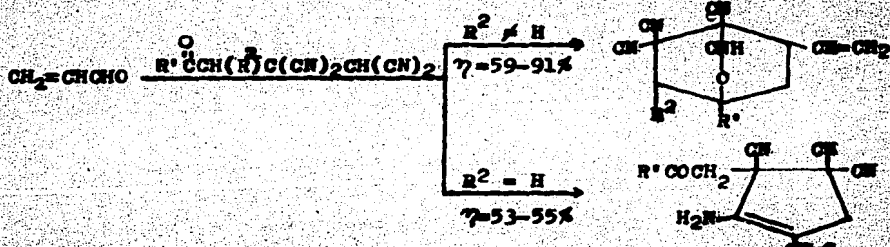
Redox:



Vía nucleofílica:

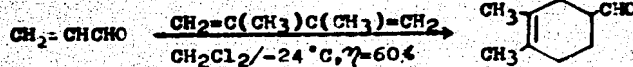


Reacciones de condensación (Michael, Glaisen-Schmidt y Knoevenagel):



Diels-Alder:

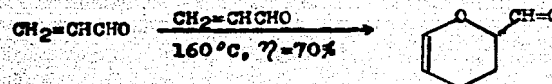
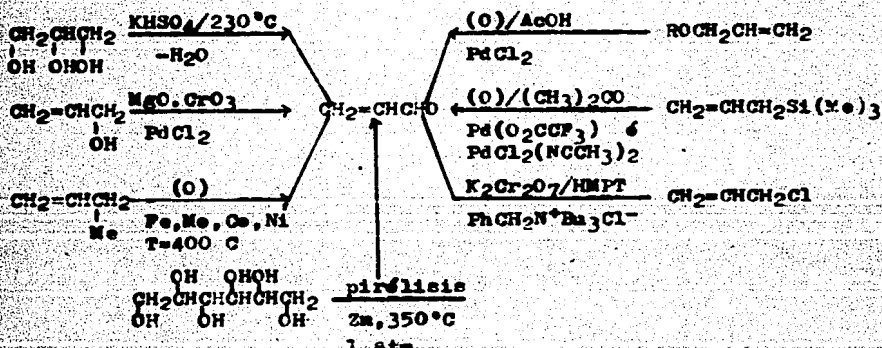
Acroleína como dienófilo.



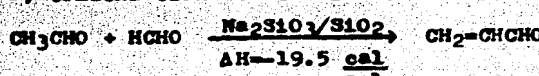
Acroleína como dieno.



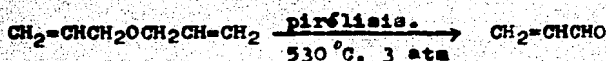
Acroleína como dieno-dienófilo.

**Síntesis de laboratorio.****Procesos industriales de obtención.**

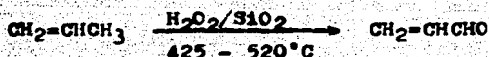
a) Condensación de aldehídos.



b) Pirólisis de éter dialílico.

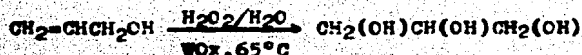
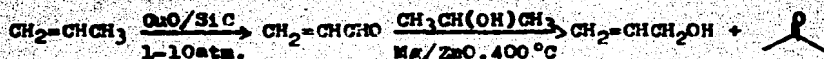


c) Epoxidación de propileno.



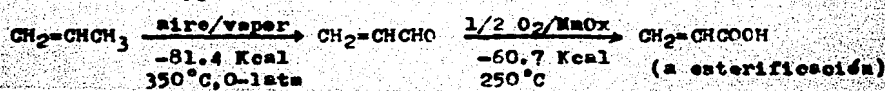
Como producto intermediario.

Producción de glicerina y acetona.

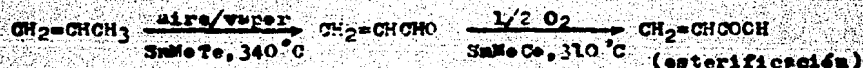


Producción de ácido acrílico y ésteres acrílicos.

a) Proceso Nippon Shokubai.



b) Proceso Mitsubishi Petrochemical.



Observaciones	Proceso (a)	Proceso (b)
Relación de alimentación propileno-aire-vapor	5-60-35	8-65-25
Conversión a acroleína	95-100%	98.7%
Sistema catalítico	SnMeOx MeOx	SnMeTe SnMeCe

Oxidación de prepieno.

Per ser el proceso de manufactura actual y per ende el que más intensamente ha sido estudiado; el capítulo 4 desglosa una amplia descripción técnica-cronológica de los diferentes procesos y sistemas basados en la oxidación de prepieno.

Su estudio se inició en 1898 cuando se experimentó con H_2SO_4 diluido y sulfato mercurico como agentes oxidantes a los cuales se les fueron adicionando catalizadores buscando siempre una mejor eficiencia. Debido a que el prepieno debía tener características muy especiales se pensó en usar aire como agente oxidante, pero éste provocaba la reducción del mercurio, por lo que finalmente en 1947 apareció la primera patente que usaba solo aire como agente oxidante y un catalizador de óxido cúprico soportado sobre gel de sílice.

A partir de este momento se inició la gran carrera por parte de los laboratorios de investigación buscando un solo objetivo: producir acroleína a menor costo.

Fue en 1952 cuando se desarrolló el primer proceso a escala comercial de oxidación de prepieno a acroleína, el cual sentó las bases de los posteriores procesos industriales.

Así, las investigaciones de laboratorio comenzaron a arrojar resultados y conjuntamente con los adelantos tecnológicos, el mercado se vio inundado por un sinnúmero de patentes que enriquecieron virtualmente la manufactura industrial. Se generaron diversas versiones del proceso que difirieron en los detalles de diseño y en el sistema catalítico empleado, pero con el mismo objetivo: producir acroleína a menor costo y mayor eficiencia.

De los procesos de oxidación de propileno catalíticos:

Proceso	Conv. (%)	Temp. (C)	Presión (atm)	Sistema Catalítico	Notas
Dunn	85.0	350	1-10	Ca ₂ O/SiC	
Sohio	94.0	315-371	2- 3	MoBiBaSi	(1)
Nippon-Degussa	97.0	350-450	2- 6	MoBiNiSaFePGe	(2)
Shell	70.0	250-500	1-10	MoBiFeP/SiO ₂	(3)
Nippon-Shekubai	97.5	295	3- 6	MoBi WFeNi	(4)
Kokai Tokye	94.2	390	----	MoBiFeMgCoV	(5)

Notas:

- (1) La acroleína se obtiene con 95% de pureza (grado técnico).
- (2) El sistema catalítico es propio de Degussa; la Nippon utiliza Mo, Bi, Co, Fe, W, Li, Na, K. Por lo demás los procesos se pueden englobar en forma general. Pureza= 95-97%. Estabilizador=hidroquinona.
- (3) Relación de alimentación propileno-oxígeno 1:1.5. Presión = atmosférica. Temperatura = 380 - 410°C
- (4) Rendimiento = 92.6%.
- (5) Rendimiento = 80.1%. Relación de alimentación propileno-aire-vapor 1:10:4.

Es probable que las plantas actuales para producción de acroleína por oxidación de propileno, usen por largos períodos los sistemas catalíticos mencionados, principalmente los basados en antimonio, bismuto y molibdeno.

6 RESUMEN.

Se presenta un estudio monográfico sobre la acroleína, con énfasis especial en sus usos en síntesis orgánicas y sus procesos industriales de obtención.

Se incluye un resumen histórico de su desarrollo tecnológico y mercado, así como una recopilación exhaustiva de sus propiedades físicas, químicas y aplicaciones.

Las síntesis de laboratorio se discuten a manera de resumen en el capítulo 5 así como el resto del contenido temático. Se presentan los hechos considerados más sobresalientes a manera de conclusiones (cap. 7) y la bibliografía seleccionada para la consecución de este trabajo.

7 CONCLUSIONES.

Se cumplió con los objetivos planteados.

Se visualizó y evaluó el perfil bibliográfico de los procesos de obtención a escala industrial y de laboratorio de la acroleína, así como de sus aplicaciones industriales y en síntesis orgánicas.

El número de aplicaciones es asociable a su reactividad y ésta depende de los grupos funcionales presentes en la molécula.

El objetivo primordial de su producción es la obtención de sus derivados. Carece de demanda comercial como producto de consumo directo.

Los derivados más importantes que usan este petroquímico como materia prima son: la metionina, el glicerol, la piridina y alquil piridinas, los ácidos y ésteres acrílicos así como sus precursores y derivados.

Su potencial aplicativo en síntesis orgánicas es prácticamente ilimitado en cuanto a la vía del mecanismo involucrado: electroquímica, redox, nucleofílica etc.

Su uso en este campo se presenta clasificado a manera de propuesta en base al tipo de reacción y grupo funcional activo.

La selectividad y especificidad de su poder reactivo depende en la mayoría de los casos del sistema de catalizadores empleado.

Los procesos industriales de obtención son de desarrollo reciente, (segunda mitad del siglo XX).

La investigación en este campo se enfocó a la optimización de los métodos de obtención y a la búsqueda de sistemas catalíticos; esta información es la más numerosa y variada dentro de su perfil bibliográfico.

Los estudios de la Shell fueron los pioneros en el desarrollo de los procesos industriales, su información es amplia, valiosa y definió la ruta de vanguardia a seguir.

En la actualidad los procesos para la manufactura comercial de acroleína, se basan en la oxidación en fase gaseosa del propileno y un sistema catalítico a base de Bi,Mo ; permitiendo su obtención a menor costo y mayor calidad.

Dentro de la equivalencia de todos ellos, los procesos desarrollados por la Nippon parecen ser los mejores en base a los parámetros informados, un estudio técnico-económico profunde daría la respuesta definitiva; por ejemplo, el proceso Dunn de menor rendimiento da una acroleína de pureza similar pero utiliza menos equipo.

La producción de acroleína como subproducto de los procesos para la obtención de acrílicos, depende de la oferta y la demanda de los mismos.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Novelli, A. "Química Orgánica (sifólica)". Medicamentos orgánicos. 2ª ed., Ed. El Ateneo, Buenos Aires, 1955.
- (2) Othmer, K. "Encyclopedia of Chemical Technology" (E.C.T.). 3rd Ed. J. Wiley & Sons N.Y., 1979 (82).
- (3) J. Am. Chem. Soc. 103, (8), 1881 (1981).
- (4) Windhelz, M. (Ed). "The Merck Index (an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals)". 10 th. ed., Merck & Co. Inc. Rahway, N.Y., 1983.
- (5) McKetta, J. J. "Encyclopedia of chemical processing and design" Marcel Dekker Inc., N.Y., 1976.
- (6) Cassidine, D.M. "Chemical and Process Technology Encyclopedia" Mc. Graw-Hill Book Co., N.Y., 1974.
- (7) Int. J. Chem. Kinet. 13(7), 651 (1981). C.A. 95, 61252a (1981).
- (8) Chem. Phys. 100(3), 365 (1985).
- (9) Pouchart, J.C. "The Aldrich Library of Infrared Spectra". 3th. Ed. Aldrich chemical company, Inc., Wisconsin, 1981.
- (10) Org. Mass. Spectra. 15(3), 140 (1930).
- (11) Sadtler Res. Labs. "Nuclear Magnetic Resonance Spectra". Sadtler Research Laboratories Inc., Pa., 1970.
- (12) US PAT: 4,256,675 (1981). C.A. 94, 210921t (1981).
- (13) Plast. Rubber. Process Appl. 1(1), 81 (1981). C.A. 95, 85370e (1981)
- (14) Heilbron S. & Bunbury H.M. "Dictionary of organic compounds". Oxford University Press N.Y., vol. 1, 1953.
- (15) CRC Crit. Rev. Toxicol 14(4), 309 (1985).
- (16) BGA Schr., 587 (1984). C.A. 103, 136842d (1985).
- (17) Kan'kyu Hokeku-Nippon Senbai Kasha Chus Kenkyusho (122), 21 (1980) C.A. 95, 111992f (1981).

- (18) Aldrich Chem. Co. "Catalog Handbook of Fine Chemicals 1986-1987" Aldrich Chem. Co. Inc. Milwaukee, Wisconsin, 1986 .
- (19) The A.C.S. "Chemical Abstracts Registry Handbook". Number Section 1965-71 the American Chemical Society, Ohio, 1972 .
- (20) Beilstein's "Handbuch der organischen Chemie". Photo Lithoprint Reproduction. Edwards Bros. Publ. Inc. Ann Arbor, Mich., 1943.
- (21) Fieser L.P. & Fieser M. "Reagents for Organic Synthesis" vol.1 J. Wiley & Sons Inc. N.Y., 1967 .
- (22) Blucher, H. "Enciclopedia de química industrial". Tra. Española. Ed. Tecnos S.A. Madrid, España 1958 .
- (23) Sint. Isolated Nitroacetic Acid 42, (1983). C.A. 99, 158316z (1983) .
- (24) Henneck, E.G. "Propylene and its Industrial Derivatives". Ed. Ernest Henn Limited. London Tenbridge, Great Britain 1973.
- (25) Quinac Xuebao 3(3), 187 (1982). C.A. 27, 182174t (1982) .
- (26) Nyze Ganyo (6), 1 (1984). C.A. 102, G140s (1985).
- (27) Sittig M. "Pesticide Production Process". Noyes Development Corp. New Jersey USA, 1967 .
- (28) J. Immunol. Methods 53(1), 115 (1983) .
- (29) Colloid. Polym. Sci. 262(6), 459 (1984). C.A. 101, 131193s (1984).
- (30) React. Polym., Ion Exch., Sorbents 2(4), 243 (1984). C.A. 101, 171795w (1984) .
- (31) Am. Heart J. 110(1 pt. 1), 30 (1985) .
- (32) Eur. Pat. 87,786 (1983). C.A. 99, 177816j (1983).
- (33) Enzyme. Microb. Technol. 6(7), 317 (1984). C.A. 101, 125907a (1984)
- (34) Z. Naturforsch., C: Biosci 40C(7-8), 539 (1985). C.A. 101, 103031k (1985).
- (35) Immunol. Lett. 11(1), 1 (1985). C.A. 103, 176679m (1985).
- (36) SPRI. Sec. Pat. Eng. J. 25(5), 647 (1985).

- (37) Greggins, P.H. "Unit process in organic synthesis". 5th. Ed. Mc. Graw Hill. Kogakusha Int. N.Y. , 1958.
- (38) Bar PAT: 15,569 (1981). C.A. 94,21131z (1981) .
- (39) Ger. Offen. DE. PAT:3,019,358 (1981). C.A. 94,72301n (1981).
- (40) US PAT: 4,256,915 (1981). C.A. 94,208379d (1981).
- (41) Austrian PAT: 358,533 (1981). C.A. 94,16326n (1981).
- (42) Jpn. PAT: 81,161,841 (1982). C.A. 96,123502e (1982).
- (43) RO PAT: 82,686 (1985). C.A. 102,226731* (1985).
- (44) Jpn. PAT: 59,142,852 (1985). C.A. 102,25214k (1985).
- (45) Jpn. PAT: 59,210,043 (1985). C.A. 102,132631r (1985).
- (46) Jpn. PAT: 59,212,445 (1985). C.A. 102,149935r (1985).
- (47) Kinet. Katal. 25(6),1374 (1984). C.A. 102,112684g (1985).
- (48) Ger. Offen. DE PAT: 3,429,391 (1985). C.A. 102,167323u (1985).
- (49) Bar PAT: 146,099 (1985). C.A. 103,215937* (1985) .
- (50) Lewenheim P.A. & Moran M.K. "Faith, Keyes & Clark's Industrial Chemicals".4th Ed. Wiley N.Y. 1976 (5th Ed. 84) .
- (51) Vien. L'viv. Politekhn. Inst. 163,105 (1982).C.A.97,144114r(1982).
- (52) Khim. Biol. Nauki (11),45 (1984). C.A. 102,95064k (1985).
- (53) Kinet. Katal. 24(3),639 (1983). C.A. 99,121022g (1983).
- (54) FR PAT: 2,510,992 (1983). C.A. 99,54255z (1983).
- (55) Bar PAT: 77,675 (1983). C.A. 99,70240w (1983).
- (56) Bull. Soc. Chim. Belg. 91(2),131 (1982).
- (57) Arm. Khim. Zh. 35(10),688 (1982). C.A. 98,125331p (1983) .
- (58) Nukleofil'nye Reakts. Karbonil'nykh Soedin, 87 (1982). C.A. 101,72534d (1984) .

- (59) Chem. Lett., (2), 245 (1985) .
- (60) J. Am. Chem. Soc., 103(25), 7536 (1981) .
- (61) Am. Quim. Ser., A81(1), 52 (1985) .
- (62) Helv. Chim. Acta 67(8), 2100 (1984) .
- (63) J. Org. Chem. 49(14), 2632 (1984) .
- (64) Tetrahedron Lett. 25(19), 1987 (1984) .
- (65) RO PAT: 85,095 (1985). C.A., 101, 87504j (1985) .
- (66) Ger. Offen. DE PAT: 3,307,635 (1985). C.A., 102, 6202 p (1985).
- (67) Petrochemie 20(3-4), 114 (1980).
- (68) Tetrahedron Lett., 25(35), 3805 (1984) .
- (69) J. Org. Chem., 50(19), 3627 (1985) .
- (70) Yakagaku 31(4), 231 (1982). C.A., 97, 38526s (1982) .
- (71) US PAT: 4,499,303 (1985) .C.A., 102, 184724t (1985).
- (72) Jpn. PAT: 5,988,485 (1984). C.A., 101, 171267a (1984).
- (73) Zh. Org. Khim., 20(4), 838 (1984). C.A., 101, 72645r (1984) .
- (74) Zh. Org. Khim., 21(4), 917 (1985). C.A., 103, 104900e (1985) .
- (75) Nippon Kagaku Kaishi (3), 458 (1984). C.A., 101, 54525x (1984).
- (76) J. Chem. Soc., Chem. Commun (19), 1263 (1984) .
- (77) Sulfur Lett. 2(4), 115 (1984). C.A., 102, 95443h (1985).
- (78) Tetrahedron Lett., 26(22), 2645 (1985).
- (79) Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim., (3), 679 (1985) .
- (80) Chem. Ber. 117(5), 1877 (1984) .
- (81) Synth. Commun., 14(8), 701 (1984) .
- (82) Bar PAT: 130,637 (1985). C.A., 102, 148746t (1985).

- (83) Tetrahedron Lett. 25(43),4881 (1984) .
- (84) Chem. Ber. 114(11),3701 (1981) .
- (85) J. Org. Chem. 50(12),2110 (1985).
- (86) J. Org. Chem. 49(26),5267 (1984) .
- (87) Helv. Chim. Acta 67(7),1713 (1984) .
- (88) Dokl. Akad. Nauk 275(4),892 (1984) .
- (89) US PAT: 4,489,098 (1985). C.A. 102,109251w (1985) .
- (90) Ger. Offen. DE PAT: 3,122,261 (1983). C.A. 98,107285x (1983) .
- (91) Org. Synth. 62,140 (1984) .
- (92) Angew. Makromol. Chem. 113,71 (1983). C.A. 99,88608g (1983).
- (93) Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23 (3),363 (1984).
- (94) Polym. Bull (Berlin) 5(9-10),557 (1981). C.A. 96,35792u(1982).
- (95) Synthesis (7),575 (1984).
- (96) Tetrahedron Lett. 26(15),1889 (1985) .
- (97) An. Quim. Ser 679(3),270 (1983) .
- (98) US PAT: 4,475,943 (1985). C.A. 102,46134z (1985).
- (99) Heterocycles 22(4),657 (1984) .
- (100) Khim. Geterotsikl. Soedin. (5),659 (1984). C.A. 101,171169v(1984).
- (101) Tetrahedron Lett. 36(16),2305 (1980) .
- (102) Helv. Chim. Acta 67(1),249 (1984) .
- (103) Synthesis (6),493 (1984) .
- (104) J. Polym. Sci., Polym. Chem. 20(6),1549 (1982) .
- (105) J. Macromol. Sci. Chem. A21(3),291(1984). C.A. 100,175360c(1984).
- (106) ACS Symp. Ser. 166(Anionic Polym),307(1981). C.A. 96,20515g(1982).

- (107) Rev. Roum. Chim. 29(1),77 (1984) .
- (108) Kiaki Daigaku Rikogakubu Kenkyu Hokku (17),77 (1982). C.A. 97, 216778k (1982) .
- (109) J. Polym. Sci., Polym. Chem. 21(1),239 (1983) .
- (110) J. Polym. Sci., Polym. Chem. 21(1),73 (1983) .
- (111) J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 23(11),593 (1985) .
- (112) Ger. Offen. DE PAT: 3,241,929 (1984). C.A. 101,71041a (1984) .
- (113) Macromol. Chem. Rapid Commun. 4(9),629 (1983). C.A. 99,136264r (1983) .
- (114) J. Macromol. Sci. Chem. A17(9),1495 (1982). C.A. 97,6863h(1982) .
- (115) Collect. Czech. Chem. Commun 47(3),785 (1982) .
- (116) Res. Ind. Nuisances 86,52 (1984) .
- (117) Vysokomol. Soedin. Ser. B27(6),421 (1985). C.A. 101,124586k (1985) .
- (118) Tetrahedron Lett. 36(19),2775 (1980) .
- (119) Tetrahedron Lett. 23(5),551 (1982) .
- (120) J. Am. Soc. 105(20),6335 (1983) .
- (121) Chem. Phys. Lett. 97(4-5),378 (1983) .
- (122) Tetrahedron Lett. 24(11),1171 (1983) .
- (123) Zh. Org. Khim. 19(4),727 (1983). C.A. 99,88261p (1983) .
- (124) J. Org. Chem. 49(16),2954 (1984) .
- (125) Tetrahedron Lett. 25(20),2147 (1984) .
- (126) J. Org. Chem. 50(4),531 (1985) .
- (127) Tetrahedron Lett. 25(50),5715 (1984) .
- (128) Chem. Lett. (2),155 (1985) .
- (129) THEOCHEM 21,85 (1985). C.A. 101,104238v (1985) .

- (130) Synthesis (12),1012 (1984) .
- (131) Tetrahedron Lett. 26(14),1691 (1985) .
- (132) Tetrahedron Lett. 25(39),4387 (1984) .
- (133) Jpn. PAT: 57,183,729 (1983). C.A. 98,143010a (1983) .
- (134) Jpn. PAT: 5,821,632 (1983). C.A. 98,215226n (1983) .
- (135) Tetrahedron Lett. 21(21),2051 (1980) .
- (136) High Pressure Sci. Technol., Proc. Int. AIRAPT Conf. 7th 1979
(Pub. 1980) 2,836 (Eng.). C.A. 95,168917q (1981) .
- (137) J. Anal. Appl. Pyrolysis 8,291 (1985). C.A. 103,39745a (1985) .
- (138) Watson, P.G. "Shell succeeds in producing acrolein". Chemical
Engineering & Metallurgical 54,106 (1947).
- (139) Khim. Biol. Nauki (11),34 (1981). C.A. 96,68282f (1982).
- (140) Brit. UK. GB PAT: 2,112,780 (1984). C.A. 100,6083j (1984) .
- (141) Organometallics 2(1),197 (1983). C.A. 98,34063a (1983) .
- (142) Ceterog. Katal. 5th, Pt.1,45 (1983). C.A. 100,193988t (1984) .
- (143) Chem. Ztg. 104(7-8),239 (1980). C.A. 94,102769r (1981) .
- (144) Tetrahedron Lett. 26(7),839 (1985) .
- (145) Z. Chem. 24(5),132 (1984). C.A. 102,5633t (1985) .
- (146) J. Org. Chem. 50(13),2302 (1985) .
- (147) Miyakonojo Kogyo Kato Sannso Gakko Kenkyu Hokoku 17,25 (1982).
C.A. 99,5936p (1983).
- (148) Khim. Prom-st (Moscow), (8),460 (1980) .C.A. 94,16122t (1981).
- (149) Chemical Engineering 57,111 (1950) .
- (150) Azerb. Khim. Zh. (3),47 (1984). C.A. 102,132503a (1985) .
- (151) Actas Simp. Iberos. Catal., 9th,2,868 (1984). C.A. 102,
62590a (1985) .

- (152) Kent J. (Ed) "Riegel's Handbook of Industrial Chemistry". 8th Ed.
Van Nostrand-Reinhold. N.Y., 1983 .
- (153) Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd. "Acrylic acid & Esters".
Hydrocarbon Processing 50, 117 (1971) .
Hydrocarbon Processing 51, 85 (1972) .
Hydrocarbon Processing 52, 98 (1973) .
Hydrocarbon Processing 54, 106 (1975) .
- (154) Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd. "Acrylic acid/Acrylic esters".
Hydrocarbon Processing 62, 73 (1983) .
- (155) Ger Offen. DE PAT: 3,006,894 (1981). Mitsubishi Petrochemical
Co. Ltd. C.A. 94, 47989x (1981) .
- (156) Katal. Katal. 19, 36 (1981). C.A. 96, 218243k (1982) .
- (157) US PAT: 4,335,056 (1982). C.A. 97, 72984z (1982) .
- (158) Standard Oil Co. (Ohio). Sohio Process. "Acrylonitrile".
Hydrocarbon Processing 38, 264 (1959) .
Hydrocarbon Processing 41, 187 (1962) .
Hydrocarbon Processing 42, 139 (1963) .
- (159) React. Kinet., Catal. Lett. 20(1-2), 203 (1982). C.A. 97, 181509a
(1982) .
- (160) US PAT: 2,620,358 (1952). C.A. 47, 2767d (1953) .
- (161) US PAT: 3,052,724 (sept. 4, 1962). Marulle G. et al. to Montecatini
- (162) US PAT: 2,716,665 (1955). C.A. 49, 14797f (1955) .
- (163) US PAT: 2,670,381 (1954). Hadley D.J. to Distillers Co. Ltd.
- (164) Mihama Kogyo Kasei Senmon Gakke Kiyo, Rikogaku-hon 21(2), 33(1985)
C.A. 103, 93542a (1985) .
- (165) J. Chem. Soc. Chem. Commun. (12), 827 (1985) .
- (166) Z. Anorg. Allg. Chem. 466, 221 (1980). C.A. 94, 29836d (1981) .
- (167) Chem. Uses Melubdenum, Proc. Int. Conf. 3rd, 132(1979). C.A. 94,
15139a (1981) .
- (168) Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24(2), 320 (1985) .

- (169) React. Kinet., Catal., Lett. 20(3-4), 249(1982). C.A. 99, 60538q(1983).
- (170) US PAT: 3,095,450 (1963). C.A. 60, 1584h (1964).
- (171) Phillips Petroleum Co. US PAT: 4,337,364 (1982). C.A. 97, 91745p (1982).
- (172) Chem. Eng. Fundam. 2(1), 21 (1983).
- (173) Kagaku Kagaku Ronbunshu 10(4), 439 (1984). C.A. 101, 192515v(1984).
- (174) J. Chem. Sec. Chem. Commun. (12), 601 (1981).
- (175) Chem. Uses Molybdenum, Proc. Int. Conf. 4th, 406(1982). C.A. 99, 176313n (1983).
- (176) React. Kinet., Catal., Lett. 23(3-4), 253(1983). C.A. 101, 22777q(1984).
- (177) Z. Phys. Chem. 130(1), 109 (1982).
- (178) Bull. Soc. Chis. Fr. (9-10, Pt.1), 361 (1981).
- (179) J. Catal. 95 (1), 289 (1985).
- (180) CS PAT: 227,136 (1985). C.A. 103, 89314w (1985).
- (181) Nihona Kagyo Kete Sennen Gakko Kisei Rikozaku-hen 23(1), 62(1985).
C.A. 103, 55687e (1985).
- (182) Ger. Offen. DE PAT: 3,338,380(1984). C.A. 101, 170711d (1984).
- (183) Ger. (East.) DD PAT: 204,406(1983). C.A. 101, 24102q (1984).
- (184) PL PAT: 116,026 (1983). C.A. 99, 214512a (1983).
- (185) RO PAT: 66,848 (1980). C.A. 98, 142959s (1983).
- (186) Ger. Offen. DE PAT: 3,125,062 (1983). C.A. 98, 143972c (1983).
- (187) Ger. Offen. DE PAT: 3,125,062 (1983). Degussa A.G., C.A. 99, 70207r (1983).
- (188) Jpn. PAT: 5,998,731 (1984). C.A. 101, 117554d (1984).
- (189) Jpn. PAT: 80,141,428 (1981). C.A. 94, 83611q (1981).
- (190) Jpn. PAT: 8,102,926 (1981). C.A. 94, 191701c (1981).

- (191) Jpn. PAT: 80,157,529 (1980). C.A. 95,97057w (1981).
- (192) Jpn. PAT: 80,145,632 (1980). C.A. 94,139220f (1981).
- (193) Jpn. PAT: 8,155,331 (1980). C.A. 95,203325u (1981).
- (194) Oxid. Commun. 7(1-2),99 (1984). C.A. 102,205730j (1985).
- (195) Z. Phys. Chem. (Munich.) 138(1),117 (1983).
- (196) J. Catal. 88(1),214 (1984).
- (197) Bull. Soc. Chem. Fr. (11-12, Pt.1),407 (1982).
- (198) Uses Molybdenum, Proc. Int. Conf. 3rd,128 (1979). C.A. 94,3012ly (1981).
- (199) Chem. Lett. (4),483 (1982).
- (200) Simp. Iberica. Catal. 7th 581 (1980). C.A. 95,80042q (1981).
- (201) USSR PAT: 823,380 (1981). C.A. 95,42370m (1981).
- (202) Majer Ivan Czech. PAT: 185,016 (1981). C.A. 95,80170e (1981).
- (203) KP PAT: 115,646 (1984). C.A. 103,28031e (1985).
- (204) Afinidad 38 (375),445 (1981).
- (205) US PAT: 4,309,310 (1981). C.A. 97,23297u (1982).
- (206) USSR PAT: 833,297 (1981). C.A. 95,86980r (1981).
- (207) US PAT: 4,472,314 (1984). C.A. 102,5681g (1985).
- (208) US PAT: 4,499,301 (1985). C.A. 102,167326x (1985).
- (209) US PAT: 4,351,963 (1982). C.A. 97,215554x (1982).
- (210) US PAT: 4,302,610 (1981). C.A. 96,85056e (1982).
- (211) FR PAT: 2,477,534 (1981). C.A. 96,143511k (1982).
- (212) Ger.(East.)DD PAT: 204,408 (1984). C.A. 100,210625e (1984).
- (213) Ger. Offen. DE PAT: 3,114,709 (1982). C.A. 98,4320e (1983).
- (214) US PAT: 2,606,932 (1953). Cole, Dunn and Pieretti.

- (215) The Standard Oil Co. "Acrolein (Sohio Process)".
Hydrocarbon Processing 52,88 (1973).
Hydrocarbon Processing 54, 105 (1975).
- (216) US PAT: 3,166,572 (feb.2,1965). Vege H.W. to Shell Oil Co.
- (217) US PAT: 3,171,859 (march.2,1965). Griesheim A.G.
- (218) US PAT: 3,102,147 (august.27,1963). Johnson A.J. to Shell Oil Co.
- (219) US PAT: 3,159,680 (decem.1,1964). Kister A.T. to Shell Oil Co.
- (220) US PAT: 3,162,514 (decem.22,1964). [GER PAT: 1,155,109] .
G.A. 60,2774g (1964).
- (221) US PAT: 3,097,215 (july 9,1963). Courter M.L. et al. "Recovery
of water-soluble oxidation products of hydrocarbons".
to Shell Oil Co.