

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 364**

51 Int. Cl.:  
**C07C 45/52** (2006.01)  
**C07C 45/35** (2006.01)  
**C07C 51/25** (2006.01)  
**C07C 29/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07731583 .6**  
96 Fecha de presentación: **06.02.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1981834**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.10.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE ACROLEÍNA.**

30 Prioridad:  
**07.02.2006 FR 0601059**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.03.2012**

73 Titular/es:  
**ARKEMA FRANCE  
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES  
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:  
**DUBOIS, Jean-Luc**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

**ES 2 376 364 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de acroleína.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de acroleína a partir del propileno, que comprende una etapa de deshidratación de glicerol en presencia de un gas que contiene propileno y más particularmente en presencia del gas de reacción resultante de la etapa de oxidación del propileno en acroleína.

Técnica anterior y problema técnico

10 El procedimiento de producción de acroleína más comúnmente utilizado se basa en la reacción de oxidación catalítica en fase gaseosa del propileno por el oxígeno del aire, tal como se describe por ejemplo en el documento "Technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés J 6 100 1-4". La acroleína así obtenida puede estar directamente integrada en un procedimiento en dos etapas de fabricación de ácido acrílico a partir del propileno en fase gaseosa, o bien ser utilizada como intermediario de síntesis. La acroleína es en particular un intermediario clave para la síntesis de la metionina, aminoácido de síntesis utilizado como complemento de la alimentación animal que se impuso como sustituto de las harinas de pescado. La acroleína encuentra asimismo otras numerosas  
15 aplicaciones para preparar derivados que pueden ser sintetizados en el sitio mismo de producción de la acroleína, limitando así el almacenamiento y transporte de este producto químico tóxico.

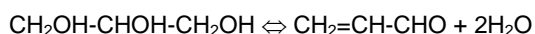
En algunos casos, puede ser interesante poder aumentar las capacidades de producción en acroleína de las unidades ya existentes.

20 La producción de acroleína es fuertemente dependiente de la materia prima propilénica. El propileno, obtenido mediante craqueo a vapor o craqueo catalítico de fracciones del petróleo tiene el inconveniente de contribuir al aumento del efecto invernadero, debido a su origen fósil. Por otra parte, el recurso en propileno puede volverse limitado.

Parece por lo tanto particularmente interesante poder aumentar la productividad en acroleína, reduciendo al mismo tiempo la dependencia a un recurso fósil.

25 Es conocido desde hace mucho tiempo que el glicerol puede conducir a la obtención de acroleína. El glicerol procede de la metanólisis de los aceites vegetales al mismo tiempo que los ésteres metílicos que son utilizados en particular como carburantes o combustibles en el gasoil y el fuel doméstico. Este es un producto natural que disfruta de un aura "verde", está disponible en gran cantidad y puede ser almacenado y transportado sin dificultad. Numerosos estudios están destinados a la valorización del glicerol según su grado de pureza, y la deshidratación del  
30 glicerol en acroleína es una de las vías consideradas.

La reacción utilizada para obtener la acroleína a partir del glicerol es:



35 Por regla general la reacción de hidratación es favorecida con bajas temperaturas, y la reacción de deshidratación es favorecida con altas temperaturas. Para obtener la acroleína, se necesita por lo tanto emplear una temperatura suficiente, y/o un vacío parcial para desplazar la reacción. La reacción puede ser efectuada en fase líquida o en fase gaseosa. Este tipo de reacción es conocida por ser catalizada por unos ácidos. Diferentes procedimientos de síntesis de la acroleína a partir del glicerol están descritos en la técnica anterior; se pueden citar en particular los documentos FR 695931, US 2,558,520, WO 99/05085, US 5,387,720. Los documentos GB 1,152,215 y WO 2004/099113 describen un procedimiento de preparación de acroleína mediante oxidación del propileno.

40 Se ha encontrado ahora que la reacción de deshidratación del glicerol en acroleína puede efectuarse en presencia de un gas que contiene propileno. Así, es ventajoso introducir glicerol en el procedimiento de oxidación catalítica en fase gaseosa del propileno, lo que permite utilizar una materia prima renovable aumentando al mismo tiempo la producción de acroleína. Tal procedimiento se vuelve particularmente ventajoso para la síntesis de metionina que puede entonces ser denominada "obtenida a partir de biomásas". En efecto, la metionina, durante su uso en la  
45 alimentación animal, se metaboliza rápidamente y el gas carbónico que se encuentra en la atmósfera contribuye al aumento del efecto invernadero. Si la acroleína se obtiene parcialmente a partir de una materia prima renovable, tal como el glicerol que proviene de un aceite vegetal, las emisiones de CO<sub>2</sub> ya no entran totalmente en el balance del procedimiento, debido a que compensa el gas carbónico utilizado por la biomasa para su crecimiento; hay por lo tanto una limitación del aumento del efecto invernadero. Tal procedimiento responde entonces a los criterios  
50 asociados al nuevo concepto de "química verde" en un ámbito más global de desarrollo sostenible.

Exposición de la invención

El objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento de preparación de acroleína mediante oxidación del propileno, que comprende una etapa de deshidratación del glicerol en presencia de un gas que contiene propileno.

La reacción de deshidratación del glicerol se puede realizar en presencia de la mezcla gaseosa que alimenta el reactor de oxidación del propileno, generalmente constituido de propileno, de vapor de agua, de un gas inerte que puede ser el nitrógeno o el argón, y de oxígeno molecular, o de un gas que contiene oxígeno molecular.

5 Según un modo de realización preferido de la invención, la etapa de deshidratación del glicerol se realiza en presencia del gas de reacción que resulta de la etapa de oxidación del propileno en acroleína. Este gas de reacción está generalmente constituido de una mezcla de los gases que no han reaccionado (propileno no transformado, propano presente inicialmente en el propileno, gas inerte, vapor de agua, oxígeno, CO, CO<sub>2</sub>), de acroleína producida y de diferentes subproductos tales como ácido acrílico, ácido acético, y otros compuestos minoritarios.

10 Sin que la solicitante esté obligada a explicación alguna, ésta piensa que la etapa de deshidratación del glicerol permite enfriar los gases de reacción que resultan de la etapa de oxidación del propileno en acroleína.

15 En efecto, en la reacción de oxidación del propileno en acroleína, los gases de reacción salen de la zona de reacción a una temperatura elevada, siendo exotérmica la reacción de oxidación del propileno. Es necesario enfriar estos gases de reacción para recuperar la acroleína. En un procedimiento de preparación de ácido acrílico a partir del propileno en dos etapas, es necesario asimismo enfriar los gases de reacción que resultan de la primera etapa de oxidación del propileno en acroleína antes de entrar en la segunda etapa de oxidación de la acroleína en ácido acrílico, debido a que la reacción de oxidación de la acroleína en ácido acrílico se efectúa a una temperatura más baja que la reacción de oxidación del propileno en acroleína. Además, la acroleína puede auto-incendiarse a temperaturas elevadas lo que acarrea pérdidas de rendimientos.

20 Este enfriamiento es en general obtenido gracias a un intercambiador térmico colocado más abajo de la zona catalítica. El mismo efecto puede, en todo o parte, ser obtenido gracias a la utilización de una reacción endotérmica, tal como la deshidratación del glicerol. En la presente invención, la reacción de deshidratación del glicerol presenta la ventaja de conducir al mismo producto de reacción principal (acroleína) que la reacción de oxidación del propileno. Resulta así un aumento de la productividad en acroleína mientras se recupera de manera eficaz el calor de la reacción de oxidación.

25 Otras características y ventajas de la invención destacarán mejor con la lectura de la descripción siguiente y en referencia a las figuras anexas en las que:

- la figura 1 representa esquemáticamente un reactor de oxidación del propileno en acroleína, convencional.
- las figuras 2, 3, 4 y 5 representan esquemáticamente diferentes configuraciones de reactores de oxidación del propileno en acroleína que corresponden a modos de realización del procedimiento según la invención.

### 30 Exposición detallada de la invención

En el procedimiento de la invención, la etapa de deshidratación de glicerol es efectuada en fase gaseosa en presencia de un catalizador a una temperatura comprendida entre 150°C y 500°C, preferiblemente comprendida entre 250°C y 350°C, y una presión comprendida entre 1 y 5 bares.

35 La etapa de deshidratación del glicerol puede efectuarse más arriba de la reacción de oxidación catalítica del propileno en presencia del gas de alimentación que comprende el propileno, o más abajo de la reacción de oxidación catalítica del propileno en presencia de la mezcla gaseosa que resulta de esta reacción. Esta puede ser integrada directamente en el reactor de oxidación o ser realizada en un reactor colocado inmediatamente más arriba o más abajo del reactor de oxidación del propileno. Siendo la reacción de deshidratación débilmente endotérmica, no es necesario tener un lecho multitubular para esta reacción. Puede convenir el lecho fijo convencional, así como una configuración en módulos (placas o cestas). Los módulos presentan la ventaja de poder ser cargados y descargados fácilmente cuando el catalizador está desactivado.

40 Los catalizadores que convienen son unos materiales homogéneos o multifásicos, insolubles en el medio de reacción que tienen una acidez de Hammett, calificada H<sub>0</sub> menor que +2. Como se indica en la patente US 5,387,720 que hace referencia al artículo de K. Tanabe *et al.* en "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 51, 1989, cap. 1 y 2, la acidez de Hammett está determinada mediante titulación de la amina con la ayuda de indicadores o mediante adsorción de una base en fase gaseosa. Los catalizadores que responden al criterio de acidez H<sub>0</sub> menor que +2 se pueden seleccionar entre unos materiales silíceos, naturales o de síntesis, o las zeolitas ácidas; unos soportes minerales, tales como óxidos, recubiertos por unos ácidos inorgánicos, mono, di, tri o poliácidos; unos óxidos u óxidos mixtos o también unos heteropoliácidos.

45 Ventajosamente, los catalizadores se seleccionan entre las zeolitas, los compuestos Nafion<sup>®</sup> (a base de ácido sulfónico de polímeros fluorados), las alúminas cloradas, los ácidos y sales de ácidos fosfotúngsticos y/o silicotúngsticos, y diferentes sólidos de tipo óxidos metálicos tales como óxido de tantalio Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, óxido de titanio TiO<sub>2</sub>, zirconio ZrO<sub>2</sub>, óxido de estaño SnO<sub>2</sub>, sílice SiO<sub>2</sub>, o sílico-aluminato SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, impregnados de funciones ácidas tales como borato BO<sub>3</sub>, sulfato SO<sub>4</sub>, tungstato WO<sub>3</sub>, fosfato PO<sub>4</sub>, silicato SiO<sub>2</sub> o molibdato MoO<sub>3</sub>. Según los datos de la bibliografía, estos catalizadores tienen todos una acidez de Hammett H<sub>0</sub> menor que +2.

Los catalizadores preferidos son los zirconios sulfatados, los zirconios fosfatados, los zirconios tungstados, los zirconios silíceos, los óxidos de titanio o de estaño sulfatados, las alúminas o sílices fosfatados.

Estos catalizadores tienen todos una acidez de Hammett  $H_0$  menor que +2, la acidez  $H_0$  puede entonces variar en una amplia medida, hasta valores que pueden alcanzar -20 en la escala de referencia con los indicadores de Hammett. La tabla dada en la página 71 de la publicación sobre la catálisis ácido-básica (C. Marcilly) Vol. 1 en las ediciones Technip (n° ISBN 2-7108-0841-2) ilustra unos ejemplos de catalizadores sólidos en esta gama de acidez.

El glicerol se utiliza puro o en forma de disolución acuosa concentrada o diluida. Ventajosamente, se puede utilizar una disolución acuosa de glicerol de concentración comprendida entre 10% y 100% en peso. En el modo de realización de la invención en el que la etapa de deshidratación del glicerol se efectúa más arriba de la reacción de oxidación catalítica del propileno, se puede utilizar una disolución acuosa de glicerol, preferiblemente de concentración comprendida entre 10% y 50% en peso, más particularmente entre 15% y 30% en peso. La concentración no debe de ser demasiado elevada a fin de evitar unas reacciones parásitas como la formación de éteres de glicerol o unas reacciones entre la acroleína producida y el glicerol. Por otro lado, la disolución de glicerol no debe de estar demasiado diluida debido al coste energético inducido por la evaporación de la disolución acuosa de glicerol. En el modo de realización de la invención en el que la etapa de deshidratación del glicerol se efectúa en presencia del gas de reacción que resulta de la etapa de oxidación del propileno en acroleína, se puede utilizar un glicerol puro o una disolución acuosa de glicerol concentrada, conteniendo dicho gas de reacción vapor de agua. Preferiblemente, la concentración de la disolución acuosa del glicerol está comprendida entre 50% y 100%.

El glicerol puede ser inyectado en forma líquida o en forma gaseosa. La inyección en forma líquida permite beneficiar del calor latente de vaporización del glicerol, permitiendo así enfriar los gases que resultan de la etapa más arriba de oxidación del propileno. En este caso, el catalizador de deshidratación puede ser precedido de un lecho de inertes en el que se efectúa la vaporización del glicerol. Puede ser inyectado en forma gaseosa a una temperatura menor que la de los gases que salen de la zona de oxidación, lo que permite acentuar aún más el efecto de enfriamiento de estos gases. Por otro lado, el glicerol puede ser inyectado a presión de manera que la expansión del gas permita un consumo suplementario de calor.

La reacción de deshidratación del glicerol se efectúa en presencia de oxígeno molecular que se encuentra en la mezcla gaseosa que alimenta el reactor de oxidación del propileno o en la mezcla gaseosa que resulta de la etapa de oxidación del propileno. El oxígeno molecular puede estar presente en forma de aire o en forma de una mezcla de gas que contiene oxígeno molecular. Según un modo de realización de la invención, es posible añadir una cantidad suplementaria de oxígeno molecular o de un gas que contiene oxígeno molecular para la etapa de deshidratación del glicerol. La cantidad de oxígeno se selecciona con el fin de estar fuera del campo de inflamabilidad en cualquier punto de la instalación. La presencia de oxígeno permite limitar la desactivación del catalizador de deshidratación por formación de coque. Además, la adición de oxígeno mejora el rendimiento de la reacción para numerosos sistemas catalíticos.

La reacción de oxidación catalítica del propileno en acroleína se efectúa según unas condiciones conocidas por el experto en la materia, haciendo pasar una mezcla gaseosa que puede comprender propileno, vapor de agua, un gas inerte que puede ser nitrógeno o argón, y oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular, sobre un catalizador de oxidación del propileno. El reactor de oxidación es generalmente un reactor multitubular en lecho fijo. El reactor de oxidación puede ser igualmente un intercambiador con placas con una disposición modular del catalizador tal como se describe en los documentos EP 995491, EP 1147807 o US 2005/0020851.

En el caso en el que la oxidación catalítica del propileno se efectúa en presencia de un balasto térmico, tal como se describe por ejemplo en el documento EP 293 224 A1, que permite la utilización de un caudal de propileno más elevado, la mezcla gaseosa que resulta de la reacción posee un calor específico  $C_p$  más elevado. El procedimiento según la invención es particularmente ventajoso en este caso para evacuar el exceso de calor transportado por los gases de reacción.

Un modo de realización preferido de la invención consiste en utilizar propano como gas inerte en sustitución de todo o parte del nitrógeno del aire. El propano, gracias a su calor específico más elevado lleva más calorías hacia el reactor, lo que permite efectuar la reacción de deshidratación del glicerol más fácilmente. El gas que resulta de la etapa de deshidratación contiene entonces como constituyentes principales vapor de agua, propano, acroleína y oxígeno residual. Después de la absorción de la acroleína, los gases ricos en propano pueden ser reciclados. Preferiblemente, el gas sufre unos tratamientos de purificación a fin de eliminar unas impurezas que pueden ser molestas para las reacciones de deshidratación y de oxidación, tales como CO y/o CO<sub>2</sub> y a fin de limitar la concentración de estas impurezas en el bucle de reciclado. En este caso, es particularmente ventajoso controlar la concentración en argón en el bucle de gas debido a su calor específico muy bajo. Como técnicas de separación utilizables solas o en combinación, se pueden citar la oxidación selectiva del CO en CO<sub>2</sub>, el lavado con aminas, el lavado con potasa, las técnicas de adsorción, la separación membranaria o la separación criogénica.

En referencia a la figura 1, en un procedimiento convencional de oxidación del propileno en acroleína, se hace pasar en un reactor multitubular desde arriba hacia abajo, una mezcla gaseosa 1 que consta de propileno, vapor de agua, nitrógeno y oxígeno molecular, sobre un catalizador 2 de oxidación del propileno. Se obtiene, después del

enfriamiento con la ayuda de un intercambiador térmico 8, una mezcla 3 que comprende los gases que no han reaccionado, la acroleína producida, y unos sub-productos. Unos fluidos refrigerantes circulan en 6 y 7 con el fin de mantener una temperatura de reacción que puede estar comprendida entre 300°C y 320°C. El intercambiador térmico 8 puede estar colocado directamente más abajo del lecho catalítico, tal como en la figura 1, o estar instalado consecutivamente al reactor de oxidación.

Según un primer modo de realización del procedimiento según la invención, ilustrado de manera esquemática en la figura 2, el intercambiador térmico 8 más abajo del lecho de catalizador 2 de oxidación del propileno está sustituido (en todo o parte) por una etapa de deshidratación de glicerol que consiste en hacer pasar una mezcla 4 constituida de glicerol en forma de disolución acuosa vaporizada y de oxígeno al mismo tiempo que la mezcla gaseosa que sale de la zona de oxidación, sobre un catalizador 5 de deshidratación del glicerol. Se obtiene a la salida una mezcla de acroleína resultante al mismo tiempo de la reacción de oxidación del propileno y de la reacción de deshidratación del glicerol, así como subproductos que resultan de estas dos reacciones.

Según un segundo modo de realización del procedimiento de la invención, ilustrado de manera esquemática en la figura 3, el reactor de oxidación está alimentado mediante la mezcla gaseosa 1 desde abajo hacia arriba, encontrándose el catalizador 5 de deshidratación del glicerol en esta configuración en la cabeza del reactor. El cambio de catalizador es así facilitado. El lecho de catalizador de deshidratación que puede ser de tipo lecho fijo convencional o en módulos (placas o cestas) puede ser fácilmente extraído y sustituido. La regeneración del catalizador puede ser por lo tanto realizada fácilmente fuera del reactor.

Según un tercer modo de realización del procedimiento de la invención, ilustrado en la figura 4, el catalizador 5 de deshidratación se coloca total o parcialmente en la caldera, que sirve para enfriar el fluido térmico que circula en 6 y 7 y que elimina las calorías de la reacción de oxidación produciendo vapor en la caldera.

Efectuándose la reacción endotérmica de deshidratación en parte en la caldera, es posible eliminar más calorías, lo que permite indirectamente aumentar el caudal de propileno en el reactor de oxidación y por lo tanto producir al mismo tiempo más acroleína mediante la oxidación del propileno y mediante la deshidratación del glicerol. En este modo de realización, es preferible que los catalizadores funcionen en unas gamas de temperaturas próximas.

Según un cuarto modo de realización del procedimiento según la invención, ilustrado en la figura 5, el catalizador 5 de deshidratación del glicerol se coloca más arriba del catalizador 2 de oxidación del propileno. En este caso, es necesario calentar la disolución de glicerol a una temperatura elevada para vaporizarla sobre el catalizador de deshidratación, y para mantener los gases de reacción a una temperatura suficientemente elevada antes de entrar en la zona catalítica de oxidación del propileno. El catalizador de deshidratación puede ser colocado en módulos o cestas en la cabeza de reactor; se cambia así fácilmente cuando está desactivado. El glicerol 4 puede también ser coalimentado con la mezcla gaseosa 1 que contiene el propileno. El catalizador de deshidratación puede ser colocado inmediatamente encima del lecho de catalizador de oxidación del propileno.

Se puede considerar aplicar otra reacción endotérmica diferente de la de deshidratación del glicerol para recuperar de manera eficaz el calor de reacción de oxidación. En particular, la reacción de oxidación de propano diol-1,3, o la deshidratación de propanol-1 o propanol-2, son también interesantes en ciertos aspectos, más particularmente si el lecho del catalizador de deshidratación está colocado más arriba del reactor de oxidación del propileno en acroleína. En efecto, la deshidratación del propano diol-1,3 puede conducir a un alcohol alílico que, a su vez, puede oxidarse sobre el catalizador de oxidación del propileno en acroleína. El propenol-1 o propenol-2 puede deshidratarse en propileno y oxidarse después en acroleína sobre el catalizador de oxidación.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención sin tampoco limitar su alcance.

En los ejemplos, los productos formados, acroleína y ácido acrílico son analizados mediante cromatografía sobre columna capilar EC-1000 montada en un cromatógrafo HP6980 equipado de un detector FID. El análisis cuantitativo se efectúa con un patrón externo.

#### Ejemplo 1

Se utiliza una configuración tal como se representa en la figura 5, en la que el glicerol está coalimentado con la mezcla gaseosa que contiene el propileno, y que consta de dos lechos de catalizador.

Se utiliza un reactor de pirex provisto de un material sinterizado para retener los catalizadores. Se carga primero una masa de 6,578 g de catalizador de oxidación del propileno en acroleína de referencia ACF7 (de Nippon Shokubai), diluido con 7 ml de carburo de silicio de granulometría 0,125 mm. Después, se cargan varios lechos de carburo de silicio (SiC) a fin de separar los 2 lechos de catalizador y controlar independientemente su temperatura: 2 ml de granulometría 0,125 mm, después 7 ml de granulometría 0,5 mm, después otra vez 2 ml de granulometría 0,125 mm y finalmente 1 ml de granulometría 0,062 mm. Después se carga una masa de 1,522 g de catalizador de deshidratación del glicerol de referencia Z1044 (Zirconio tungstado de Dailchi Kigenso KK), diluido con 4 ml de carburo de silicio de granulometría 0,062 mm. Después, el reactor se completa hasta arriba con carburo de silicio de granulometría 0,125 mm (2 ml), 0,5 mm y después 1,19 mm.

## ES 2 376 364 T3

El reactor se conecta después a la instalación de ensayo. Las temperaturas de las dos capas de catalizador se regulan de manera independiente a 260°C para la capa superior de deshidratación y a 305°C para la capa inferior de oxidación.

5 El reactor está alimentado por la parte de arriba por una mezcla gaseosa de propileno/oxígeno/helio-criptón/agua-glicerol. La mezcla gaseosa helio-criptón contiene 4,92% de criptón que sirve de patrón interno. La mezcla agua-glicerol contiene 30% en peso de glicerol.

Los rendimientos molares horarios (expresados en micromoles por hora) de los constituyentes de la mezcla son los siguientes: 30089/55584/288393/agua: 53489 - glicerol: 4509. Estas condiciones representan un rendimiento molar total de compuestos de C<sub>3</sub> (propileno + glicerol) de 34598 micromoles/h.

10 Los efluentes se recolectan en la salida del reactor mediante una trampa fría con hielo y se dosifican la acroleína y el ácido acrílico producido mediante análisis cromatográfico.

Los efluentes se acumulan en la trampa durante 82 minutos. Los gases no condensables son analizados durante la duración del balance. La cantidad de acroleína producida es de 25302 micromoles/h, y la cantidad de ácido acrílico es de 2103 micromoles/h.

15 Ejemplo 2 (comparativo):

Se reproduce el ejemplo 1, pero se sustituye la disolución acuosa de glicerol por agua pura. Los rendimientos molares en micromoles/h de los agentes reactivos son entonces: propileno/oxígeno/helio-criptón/agua:30089/55584/288393/76666.

20 Los efluentes se acumulan en la trampa durante 88 minutos. Los gases no condensables son analizados durante la duración del balance. La cantidad de acroleína producida es de 20391 micromoles/h, y la cantidad de ácido acrílico es de 1157 micromoles/h.

Ejemplo 3 (comparativo):

Se reproduce el ejemplo 2, pero sustituyendo el catalizador de deshidratación por carburo de silicio. Se utilizan las mismas condiciones de alimentación.

25 Los efluentes se acumulan en la trampa durante 75 minutos. Los gases no condensables son analizados durante la duración del balance. La cantidad de acroleína producida es de 20821 micromoles/h, y la cantidad de ácido acrílico es de 1223 micromoles/h.

Ejemplo 4:

30 Se utiliza una configuración tal como se representa en la figura 2, en la que el glicerol está introducido en un catalizador de deshidratación al mismo tiempo que la mezcla gaseosa que resulta de la zona de oxidación del propileno en acroleína.

35 Se utiliza un reactor de pirex provisto de un material sinterizado para retener los catalizadores. Se carga en primer lugar una masa de 1,538 g de catalizador de deshidratación de referencia Z1044 (zirconio tungstado de Dailchi Kigenso KK), diluido con 4 ml de carburo de silicio de granulometría 0,062 mm. Después, se carga varios lechos de carburo de silicio a fin de separar los 2 lechos de catalizado y controlar independientemente su temperatura, y permitir la inyección de una disolución acuosa de glicerol o de glicerol hidratado entre los dos lechos de catalizador; se cargan 4 ml de granulometría 0,125 mm, después 7 ml de 0,5 mm y otra vez 2 ml de 0,125 mm. Después, se carga una masa de 6,522 g de catalizador de oxidación del propileno en acroleína de referencia ACF4 (De Nippon Shokubai), diluido con 7 ml de carburo de silicio de 0,125 mm de granulometría.

40 Finalmente, el reactor se completa hasta arriba con carburo de silicio de 0,125 mm (2 ml), 0,5 mm y después 1,19 mm de granulometría.

El reactor se conecta después a la instalación de ensayo. Las temperaturas de las dos capas de catalizador se ajustan de manera independiente a 260°C para la capa inferior de deshidratación y a 305°C para la capa superior de oxidación.

45 El reactor se alimenta por arriba mediante una mezcla gaseosa de propileno/oxígeno/helio-criptón/agua con los rendimientos molares horarios siguientes (expresados en micromoles por hora): 30089/55584/288393/76666. La mezcla gaseosa helio-criptón contiene 4,92% de criptón que sirve de patrón interno. Una mezcla glicerol/agua que contiene 80% en peso de glicerol está alimentada entre los dos lechos de catalizador con un rendimiento de 4530/5794 (micromoles/h). Estas condiciones representan un rendimiento molar total de compuestos de C<sub>3</sub> (propileno + glicerol) de 34619 micromoles/h.

50 Los efluentes se recolectan en la salida del reactor mediante una trampa fría con hielo y se dosifican la acroleína y el ácido acrílico producidos mediante análisis cromatográfica.

Los efluentes se acumulan en la trampa durante 84 minutos. Los gases no condensables se analizan durante la duración del balance. La cantidad de acroleína producida es de 25852 micromoles/h, y la cantidad de ácido acrílico es de 1170 micromoles/h. El propileno residual es de 2895 micromoles/h.

Ejemplo 5:

- 5 Se reproduce el ejemplo 4, pero usando una disolución de glicerol al 95% en peso (glicerol hidratado).

Los rendimientos molares horarios (en micromoles por hora) de los constituyentes de la mezcla son los siguientes:

propileno/oxígeno/helio-criptón/agua:30089/55584/288393/76666 para la alimentación superior y glicerol/agua:8220/2205 (micromoles/h) para la alimentación intermedia. Estas condiciones representan un rendimiento molar total de compuestos de C<sub>3</sub> (propileno + glicerol) de 38309 micromoles/h.

- 10 Los efluentes se acumulan en la trampa durante 84 minutos. Los gases no condensables se analizan durante la duración del balance. La cantidad de acroleína producida es de 28099 micromoles/h, y la cantidad de ácido acrílico es de 1237 micromoles/h. El propileno residual es de 2856 micromoles/h.

Ejemplo 6: (comparativo)

- 15 Se reproduce el ejemplo 4, pero sustituyendo el catalizador de deshidratación por carburo de silicio y no se introduce una disolución de glicerol.

Los efluentes se acumulan en la trampa durante 73 minutos. Los gases no condensables se analizan durante la duración del balance. La cantidad de acroleína producida es de 22373 micromoles/h, y la cantidad de ácido acrílico es de 1150 micromoles/h. El propileno residual es de 2933 micromoles/h.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de preparación de acroleína por oxidación del propileno, caracterizado porque comprende una etapa de deshidratación del glicerol en presencia de un gas que contiene propileno.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas que contiene propileno es el gas de reacción que resulta de la etapa de oxidación del propileno en acroleína.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas que contiene propileno es la mezcla gaseosa que alimenta el reactor de oxidación del propileno.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción de deshidratación se efectúa en fase gaseosa en presencia de un catalizador.
- 10 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se añade oxígeno molecular para la etapa de deshidratación del glicerol.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el glicerol se inyecta en forma líquida o en forma gaseosa.
- 15 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza glicerol puro, o en forma de disolución acuosa concentrada o diluida.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la oxidación del propileno se realiza en presencia de un balasto térmico.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la etapa de deshidratación del glicerol se realiza en parte en la caldera que sirve para enfriar el fluido térmico que circula en 6 y 7.

20



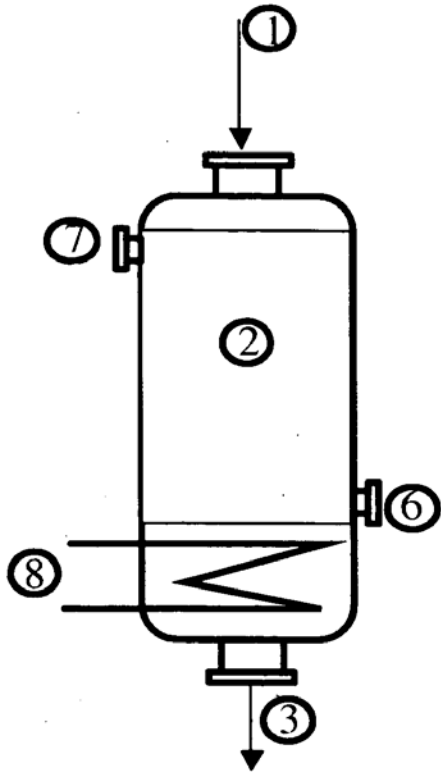


Figura 1/5

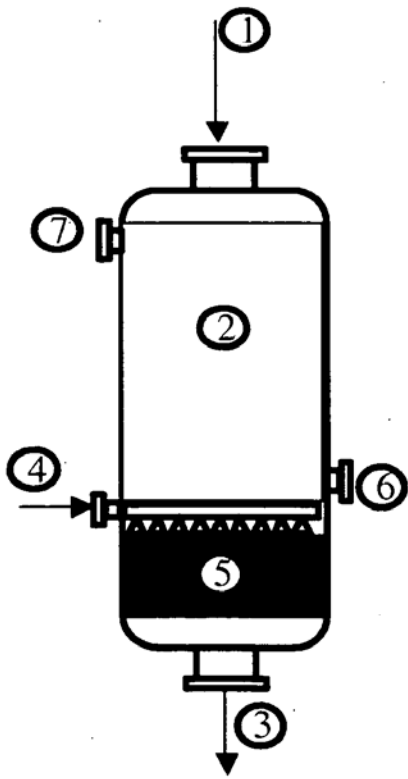


Figura 2/5

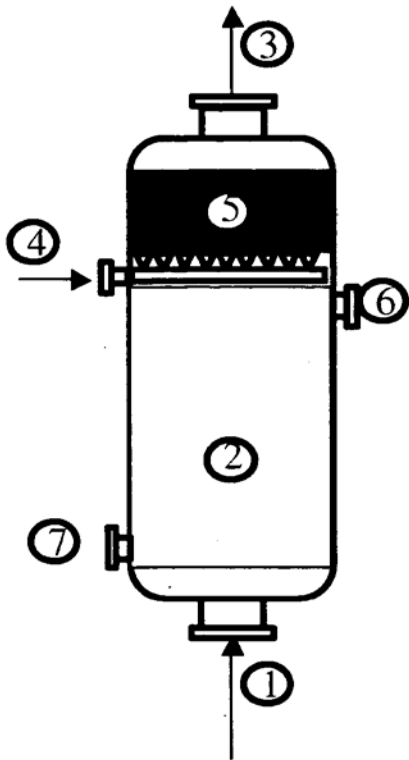


Figura 3/5

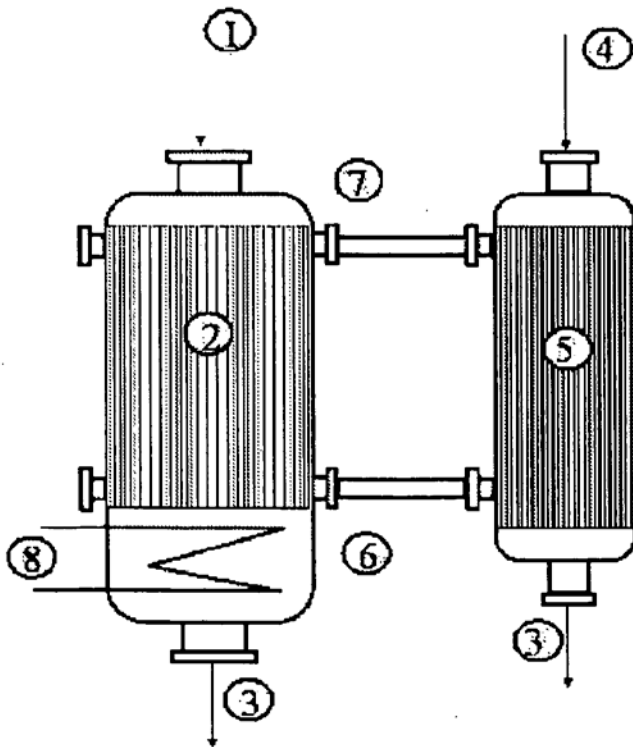
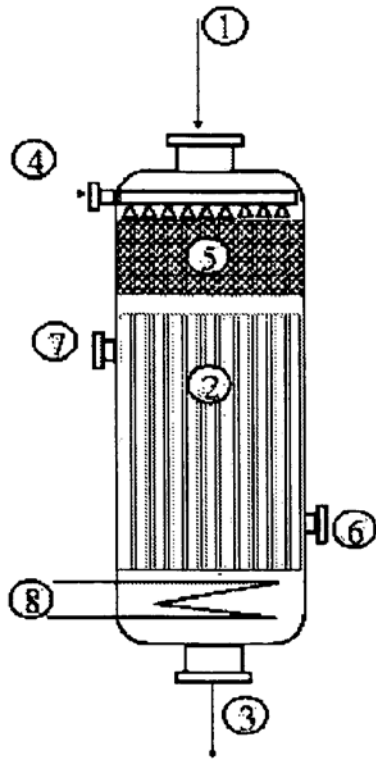


Figura 4/5



**Figura 5/5**