

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 273**

51 Int. Cl.:
C07C 45/52 (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06722987 .2**
96 Fecha de presentación: **06.01.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1853541**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.11.2007**

54 Título: **Proceso para deshidratar glicerol hasta acroleína**

30 Prioridad:
15.02.2005 FR 0501499
10.06.2005 US 689395 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.12.2012

73 Titular/es:
ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR

72 Inventor/es:
DUBOIS, JEAN-LUC;
DUQUENNE, CHRISTOPHE y
HÖLDERLICH, WOLFGANG

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 393 273 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

Proceso para deshidratar glicerol hasta acroleína

La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de acroleína por medio de deshidratación de glicerol en presencia de oxígeno molecular.

5 La acroleína es el más simple de los aldehídos insaturados. También se conoce como 2-propenal, acrilaldehído o aldehído acrílico. Como resultado de su estructura, la acroleína presenta un elevado poder reactivo debido a la presencia de sus dos funciones reactivas, que son capaces de reaccionar de forma individual o juntas. Es por este motivo que la acroleína encuentra muchas aplicaciones, especialmente como intermedio sintético. En particular, es un intermedio clave para la síntesis de metionina, una proteína sintética usada como complemento para alimentación animal, que se ha establecido por sí misma como sustitutivo para harina de pescado. La acroleína es un intermedio sintético no aislado de ácido acrílico en la producción industrial de ácido acrílico por medio de la oxidación catalítica de propileno en fase gas. La importancia de la química de ácido acrílico y sus derivados resulta conocida. La acroleína también conduce, por medio de reacción con éter de metilo y vinilo seguido de hidrólisis, a glutaraldehído, que presenta muchos usos en el curtido de cuero, como agente biocida en la perforación de pozos petrolíferos y durante el procesado de aceites de corte, y como desinfectante químico y agente esterilizante en equipamiento hospitalario.

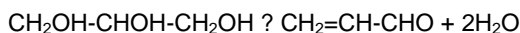
Normalmente, la acroleína se usa como intermedio sintético de derivados que son sintetizados en el punto de producción para minimizar el transporte de acroleína desde el fabricante hasta el cliente. El motivo esencial se encuentra relacionado con la toxicidad de la acroleína, que conduce a los agentes industriales a evitar el almacenamiento y el transporte de este producto químico.

El proceso más comúnmente usado para la producción de acroleína está basado en la reacción de oxidación catalítica en fase gas de propileno con oxígeno atmosférico. De este modo, la acroleína obtenida se puede incorporar posteriormente de forma directa al proceso de fabricación de ácido acrílico. Cuando se usa acroleína como material de partida para la síntesis de metionina o para las reacciones de química fina, la sección de purificación permite la retirada de los sub-productos de reacción, principalmente óxidos de carbono, ácido acrílico, ácido acético y acetaldehído.

De este modo, la producción de acroleína depende del material de partida de propileno obtenido por medio de craqueo o craqueo catalítico de las fracciones de petróleo. Este material de partida, de origen fósil, contribuye además a incrementar el efecto invernadero. De este modo, parece necesario disponer de un proceso de síntesis de acroleína que no dependa de propileno como recurso y que use otro material de partida, que sea preferentemente renovable. Este proceso resultaría particularmente ventajoso para la síntesis de metionina, pudiéndose posteriormente afirmar "obtenida a partir de biomasa". De manera específica, durante su uso en alimentación animal, la metionina es metabolizada de forma rápida y el dióxido de carbono expulsado a la atmósfera contribuye a aumentar el efecto invernadero. Si se obtiene acroleína a partir de un material de partida renovable, por ejemplo obtenido a partir de un aceite de planta, las emisiones de CO₂ ya no entran más en el balance del proceso, ya que quedan compensadas con el dióxido de carbono usado por la biomasa durante su desarrollo; por tanto, no se produce aumento alguno en el efecto invernadero. De este modo, dicho proceso satisface el criterio asociado con el nuevo concepto de "química verde" dentro de un contexto global de desarrollo duradero.

Durante tiempo se ha conocido que el glicerol puede conducir a la producción de acroleína. El glicerol (también conocido como glicerina) procede de la metanolisis de aceites de plantas al mismo tiempo que los ésteres de metilo, que se usan por sí mismos y de manera especial como combustibles en aceite de combustible diesel y doméstico. Es un producto natural que presenta una imagen "respetuosa con el medio ambiente", se encuentra disponible en grandes cantidades y se puede almacenar y transportar sin dificultad. Muchos estudios han apuntado la mejora rentable de glicerol de acuerdo con su grado de pureza, y la deshidratación de glicerol hasta acroleína es una de las rutas previstas.

La reacción implicada en la obtención de acroleína a partir de glicerol es:



Como norma general, la reacción de hidratación se ve favorecida a bajas temperaturas, y la reacción de deshidratación se ve favorecida a temperaturas elevadas. Para obtener acroleína, de este modo, resulta necesario usar suficiente temperatura, y/o vacío parcial para modificar la reacción. La reacción se puede llevar a cabo en fase líquida o en fase gas. Se sabe que este tipo de reacción está catalizada por ácidos.

De acuerdo con la patente FR 695 931, la acroleína se obtiene haciendo pasar vapores de glicerol a temperatura suficientemente elevada sobre sales de ácido que contienen al menos tres funciones de ácido, por ejemplo, sales de ácido fosfórico. Los rendimientos indicadores son mayores que 75% tras la destilación fraccionada.

55 En la patente de Estados Unidos 2 558 520, la reacción de deshidratación se lleva a cabo en fase gas/líquida en presencia de tierras diatomeas impregnadas con sales de ácido fosfórico, suspendidas en un disolvente aromático.

En estas condiciones, se obtiene un grado de conversión de glicerol en acroleína de 72,3%.

El proceso descrito en la solicitud de patente WO 99/05085 está basado en una catálisis homogénea compleja, en atmósfera de CO/H₂ a una presión de 20/40 bar en presencia de un disolvente tal como una solución acuosa de sulfolano.

5 La solicitud de patente china CN 1 394 839 se refiere a un proceso para preparar 3-hidroxiopropanaldehído a partir de glicerol. La acroleína producida como intermedio de reacción se obtiene haciendo pasar glicerol puro vaporizado sobre un catalizador de sulfato de potasio o de tipo sulfato de magnesio. No se aportan los rendimientos de la reacción.

10 La patente de Estados Unidos 5 387 720 describe un proceso para producir acroleína por medio de deshidratación de glicerol en la fase líquida o en fase gas sobre catalizadores sólidos ácidos definidos por su acidez de Hammett. Los catalizadores deben presentar una acidez de Hammett de menos de +2 y preferentemente menos que -3. Estos catalizadores se corresponden, por ejemplo, con materiales silíceos naturales o sintéticos, por ejemplo mordenita, montmorillonita, zeolitas ácidas; soportes, tales como óxidos o materiales silíceos, por ejemplo alúmina (Al₂O₃), óxido de titanio (TiO₂), revestido con ácidos inorgánicos de mono-, di- o triácidos; óxidos u óxidos mixtos tales como gamma-alúmina, el óxido mixto ZnO-Al₂O₃, o de manera alternativa heteropoliácidos. De acuerdo con dicha patente, se usa una solución acuosa que comprende de 10% a 40% de glicerol, y el proceso se lleva a cabo a temperaturas de entre 180 °C y 340 °C en la fase líquida, y entre 250 °C y 340 °C en fase gas. De acuerdo con los autores de la citada patente, es preferible la reacción en fase gas ya que permite la obtención de un grado de conversión de glicerol próximo a 100%, lo que conduce a una solución acuosa de acroleína que contienen productos secundarios. Una proporción de aproximadamente 10% de glicerol es convertida en hidroxipropanona, que se encuentra presente como sub-producto principal en la solución de acroleína. La acroleína se recupera y se purifica por medio de condensación fraccionada o destilación. Para una reacción en fase líquida, se desea una conversión limitada a 15-25%, con el fin de evitar la pérdida de selectividad. La patente de Estados Unidos 5 426 249 describe el mismo proceso de fase gas para la deshidratación de glicerol para dar lugar a acroleína, pero seguido de la una hidratación de la acroleína y una hidrogenación para dar lugar a 1,2- y 1,3-propanodiol.

25 De manera general, la reacción de deshidratación de glicerol para dar acroleína viene acompañada de reacciones secundarias que conducen a la formación de sub-productos tales como hidroxipropanona, propanalaldehído, acetaldehído, acetona, aductos de acroleína con glicerol, productos de policondensación de glicerol, éteres de glicerol cíclicos, etc., pero también fenol y compuestos poliaromáticos, que son la causa de la formación de coque sobre el catalizador. Esto da lugar, en primer lugar, a una reducción del rendimiento y de la selectividad frente a acroleína, y en segundo lugar, a la desactivación del catalizador. La presencia de sub-productos en la acroleína, tales como hidroxipropano o propanalaldehído, algunos de los cuales son más difíciles de asilar, requiere etapas de separación y purificación, que conducen a elevados costes de recuperación para la acroleína purificada. Además, resulta necesario regenerar el catalizador de manera muy regular con el fin de recuperar la actividad catalítica satisfactoria.

30 La Compañía del Solicitante se ha propuesto resolver estos problemas y han descubierto muchas ventajas relacionados con el uso de oxígeno molecular durante la reacción para la deshidratación de glicerol para dar lugar a acroleína. Se ha observado, de manera sorprendente, que el suministro de oxígeno reduce la formación de compuestos aromáticos tales como fenol, y los sub-productos que se originan a partir de la hidrogenación de productos deshidratados, por ejemplo, propanalaldehído y acetona, pero también a partir de hidroxipropanona. La formación de coque sobre el catalizador se ve reducida. Esto da lugar a la inhibición de la desactivación del catalizador y a la regeneración continua del catalizador. Se ha encontrado que determinados productos se encuentran presentes en cantidad considerablemente más baja, lo que facilita las etapas de purificación posteriores.

35 Un objeto de la presente invención es, por tanto, un proceso para fabricar acroleína por medio de deshidratación de glicerol en presencia de oxígeno molecular, en una cantidad escogida de manera que se encuentre fuera del intervalo de inflamabilidad en cualquier punto de la planta; con la condición de que el proceso no sea uno en el que se use el catalizador que consiste en 2% en peso de ácido fosfórico sobre un soporte de alfa-alúmina y se lleve a cabo la reacción de deshidratación en fase gas con una composición de gas en volumen de glicerol/agua/oxígeno/nitrógeno de 10/9/6/75. El oxígeno molecular puede estar presente en forma de aire o en forma de una mezcla de gases que contienen oxígeno molecular. La cantidad de oxígeno se escoge de manera que se encuentre fuera del intervalo de inflamabilidad en cualquier punto de la planta. A partir de la Figura 4 de la solicitud de patente de Estados Unidos 2004/15012, el contenido máximo de oxígeno, en la mezcla de acroleína/O₂/N₂ es de aproximadamente 7% en volumen, con el fin de que se encuentre completamente fuera del intervalo de inflamabilidad. De manera general, el contenido de oxígeno de acuerdo con la invención se escoge de manera que sea mayor que 7% con respecto a la mezcla de los gases que penetran en la reacción (mezcla de glicerol/H₂O/oxígeno/gases inertes). Preferentemente, el contenido de oxígeno es menor que 7% con respecto a la mezcla de gases seca que abandona el reactor (mezcla de acroleína/oxígeno/gases inertes).

60 La reacción de deshidratación se lleva a cabo sobre catalizadores sólidos ácidos. Los catalizadores que son apropiados son materiales homogéneos o multi-fase, que son insolubles en el medio de reacción, y que presentan una acidez de Hammett, anotada como H₀, menor que +2. Como se indica en la patente EE.UU. 5 307 720, que se

refiere 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 se determina por medio de valoración de amina usando indicadores o mediante adsorción de una base en la fase gas. Se pueden escoger catalizadores que satisfagan el criterio de acidez H_0 menor que +2 a partir de materiales silíceos naturales o sintéticos o zeolitas ácidas; soportes minerales, tales como óxidos, revestidos con ácidos inorgánicos mono-, di-, tri- o poliacidos; óxidos u óxidos mixtos o de manera alternativa heteropoliácidos.

De manera ventajosa, los catalizadores se escogen entre zeolitas, materiales compuestos de Nafion® (basados en ácidos sulfónico o polímeros fluorados), alúminas cloradas, ácidos fosfotungstico y/o silicotungstico y sales de ácido, y varios sólidos de tipo óxido de metal tales como óxido de tántalo Ta_2O_5 , óxido de niobio Nb_2O_5 , alúmina Al_2O_3 , óxido de titanio TiO_2 , zirconia ZrO_2 , óxido de estaño SnO_2 , sílice SiO_2 o silico-aluminato $SiO_2-Al_2O_3$, impregnados con funciones ácidas tales como borato BO_3 , sulfato SO_4 , tungstato WO_3 , fosfato PO_4 , silicato SiO_2 o molibdato MoO_3 . De acuerdo con los datos de la bibliografía, todos estos catalizadores disponen de una acidez de Hammett H_0 menor que + 2.

Los catalizadores preferidos son zirconias de sulfato, zirconias de fosfato, zirconias de tungsteno, zirconias silíceas, sulfato de titanio u óxidos de cinc, y alúminas de fosfato o sílices.

Estos catalizadores presentan todos una acidez de Hammett H_0 menor que +2; posteriormente, la acidez H_0 pueden variar dentro de un intervalo amplio, hasta valores que pueden alcanzar -20 en la escala de referencia con los indicadores de Hammett. La tabla que se proporciona en la página 71 de la publicación sobre catalizadores de ácido-base (C. Marcilly) vol. 1, publicada por Technip (ISBN Nº. 2-7108-0841-2) ilustra ejemplos de catalizadores sólidos en el presente intervalo de acidez. El contenido de oxígeno molecular introducido en el medio de reacción puede depender de la naturaleza del catalizador usado, su acidez y su capacidad de formar coque.

La reacción de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en fase gas o en fase líquida, preferentemente en fase gas. Cuando la reacción se lleva a cabo en fase gas, se pueden usar diversas tecnologías de proceso, es decir, un proceso de lecho fijo, un proceso de lecho fluidizado o un proceso de lecho fluidizado circulante. En los dos últimos procesos, en el lecho fijo o en el lecho fluidizado, la regeneración del catalizador puede tener lugar por separado de la reacción. Puede tener lugar ex situ, por ejemplo, mediante la extracción del catalizador y la combustión en aire o con una mezcla gaseosa que contiene oxígeno molecular. En este caso, la temperatura y la presión a la cual se lleva a cabo la regeneración no necesariamente tienen que ser las mismas a las cuales se lleva a cabo la reacción. De acuerdo con la invención, puede tener lugar de forma continua in situ, al mismo tiempo que la reacción, dada la presencia de una pequeña cantidad de oxígeno molecular o de un gas que contiene oxígeno molecular en el reactor. En este caso, la regeneración se encuentra ligada a una inhibición de la desactivación y tiene lugar a la temperatura de reacción y la presión.

En el proceso de lecho fluidizado circulante, el catalizador circula en dos recipientes, un reactor y un regenerador. Se sabe que la reacción de deshidratación es endotérmica y, por tanto, se debe suministrar energía al primer recipiente, mientras que la regeneración que consiste en la combustión de coque es endotérmica y, por tanto, se debe extraer calor del segundo recipiente. En el caso del lecho fluidizado circulante, los dos sistemas se compensan uno con el otro: de acuerdo con el proceso de la invención, la regeneración del catalizador bajo un flujo de oxígeno mediante la combustión conduce al calentamiento del catalizador y por consiguiente suministra la energía necesaria para la reacción de deshidratación cuando el catalizador vuelve al interior del reactor. El tiempo de residencia en cada recipiente depende de la velocidad de desactivación del catalizador y de la cantidad de coque formada sobre el catalizador. De manera específica, resulta deseable una mínima cantidad de coque con el fin de poder llevar al sólido hasta la temperatura correcta, y se requiere una cantidad máxima de coque con el fin de evitar que el sólido se degrade por medio de sinterización durante la combustión.

La selección del proceso óptimo se lleva a cabo en función de varios criterios. El proceso de lecho fijo presenta la ventaja de la simplicidad. Los procesos de lecho fluidizado hacen posible la descarga de forma continua del catalizador gastado y la recarga permanente de catalizador nuevo sin detener la producción, con la posibilidad de que sea isotérmico. El proceso de lecho fluidizado circulante tiene la ventaja de optimizar la selectividad de la reacción por medio de la re-alimentación permanente del catalizador nuevamente regenerado en el interior del reactor, mientras que al mismo tiempo se compensa el intercambio de energía entre el reactor y el regenerador.

De acuerdo con una realización particular de la invención, el proceso se lleva a cabo en un reactor de tipo intercambiador de calor de placas. Este reactor consiste en placas que forman entre ellas conductos de circulación que pueden contener un catalizador. Esta tecnología presenta muchas ventajas en términos de intercambio de calor, asociadas a la elevada capacidad de intercambio de calor. De este modo, este tipo de reactor resulta particularmente apropiado para retirar el calor de forma sencilla en el caso de reacciones exotérmicas, o para el suministro de calor en las fases de comienzo de reacción en el caso de reacciones endotérmicas. De manera más particular, este reactor hace posible bien el calentamiento o bien el enfriamiento del catalizador. El intercambio de calor resulta particularmente eficaz con la circulación de un fluido de intercambio de calor en el sistema. Las placas se pueden unir en módulos, lo que proporciona una mayor flexibilidad, en lo que respecta al tamaño del reactor, su mantenimiento o la sustitución del catalizador. Los sistemas que pueden resultar apropiados para el proceso de la invención son, por ejemplo, los reactores descritos en los documentos EP 995 491 o EP 1 147 807, cuyo contenido

se incorpora por referencia. Los reactores resultan particularmente apropiados para la conversión catalítica de un medio de reacción, de manera específica un medio de reacción gaseoso, tal como los usados en la presente invención. El intercambiador de calor de placas usado para la preparación de (met)acroleína o ácido (met)acrílico por medio de oxidación catalítica de precursores C3 o C4, descritos en el documento US 2005/0020851, pueden resultar apropiados para la fabricación de acroleína por medio de deshidratación de glicerol, que es el objetivo de la presente invención.

La deshidratación de glicerol también se puede llevar a cabo en fase líquida en un reactor estándar para la reacción en fase líquida sobre un catalizador sólido, pero también en un reactor de tipo destilación catalítica. Dada la gran diferencia entre los puntos de ebullición de glicerol (280 °C) y acroleína (53 °C), también se puede prever un proceso en fase líquida a temperatura relativamente baja que permita la destilación continua de la acroleína producida. La reacción se puede modificar de forma permanente, limitando de este modo las reacciones consecutivas sobre la acroleína en un reactor continuo desplazado hacia el equilibrio.

Preferentemente, las condiciones experimentales de la reacción en fase gas son una temperatura entre 250 °C y 350 °C y una presión entre 1 y 5 bar. En la fase líquida, preferentemente la reacción se lleva a cabo a una temperatura de entre 150 °C y 350 °C y una presión que puede variar de 3 a 70 bar. Se ha observado que una temperatura más baja conduce a una reducción del grado de conversión de glicerol, pero, al mismo tiempo, aumenta la selectividad de la acroleína. Para evitar reacciones consecutivas y la formación de productos no deseados, es importante limitar el tiempo de residencia en el reactor; además, mediante el incremento del tiempo de residencia, también es posible disponer de conversiones más elevadas. Resulta especialmente deseable, aumentar el tiempo de contacto (tiempo de residencia) de los reactivos en la región del catalizador con el fin de compensar la disminución del grado de conversión cuando se usa una temperatura de reacción más baja.

El glicerol se encuentra disponible de forma no costosa en forma de soluciones acuosas. De manera ventajosa, se usa una solución acuosa de glicerol con una concentración entre 10% y 50% y preferentemente entre 15% y 30% en peso, en el reactor. La concentración no debería ser demasiado elevada, con el fin de evitar reacción falsas tales como la formación de éteres de glicerol o reacciones entre la acroleína producida y el glicerol. Además, la solución de glicerol no debería diluirse demasiado teniendo en cuenta el coste energético implicado en la evaporación de la solución acuosa de glicerol. En cualquier caso, la concentración de la solución de glicerol se puede ajustar por medio de reciclaje del agua producida por medio de la reacción. Con el fin de reducir el transporte de glicerol y los costes de almacenamiento, el reactor se puede alimentar con una solución concentrada de 40% a 100% en peso, llevándose a cabo la dilución hasta el contenido óptimo reciclando parte de la corriente de vapor producida por la reacción y del agua de dilución. De manera similar, la recuperación de calor a la salida del reactor también puede permitir la vaporización de la solución de glicerol que se alimenta en el reactor.

El glicerol procedente de la metanolisis de aceites vegetales en medio básico puede contener determinadas impurezas tales como cloruro de sodio o sulfato, materia orgánica que no contiene glicerol y metanol. La presencia de sales de sodio es en particular negativa para la reacción de deshidratación catalítica, ya que estas sales son capaces de envenenar los puntos ácidos. Se puede prever un pre-tratamiento del glicerol por medio de intercambio iónico.

En comparación con el proceso convencional para la preparación de acroleína por medio de oxidación selectiva de propileno, la acroleína producida de acuerdo con el proceso de la invención puede contener impurezas de diferente naturaleza o en diferente cantidad. De acuerdo con el uso previsto, la síntesis de ácido acrílico, la síntesis de metionina o las reacciones de química fina, pueden estar previstas con el fin de purificar la acroleína de acuerdo con las técnicas mostradas por los expertos en la materia. De manera más particular, se pueden recuperar los subproductos y se pueden incinerar, produciendo de este modo vapor o energía. La mejora energética de los subproductos de la reacción de deshidratación de glicerol además hace posible reducir en gran medida las emisiones de gases de efecto invernadero del proceso, en comparación con el proceso convencional, para el cual el CO₂ producido procede de carbón fósil durante la incineración de los sub-productos.

Los ejemplos que siguen ilustran la presente invención.

Ejemplos

En los ejemplos, se usa un reactor tubular que consiste en un tubo de 85 cm de longitud y con un diámetro interno de 6 mm para llevar a cabo la reacción de deshidratación de glicerol en la fase gas a presión atmosférica. Este reactor se coloca en una cámara caliente mantenida a la temperatura de reacción, que es 300 °C, a menos que se indique lo contrario. Los catalizadores usados se muelen y/o granulan para obtener partículas de 0,5 a 1,0 mm. Se introducen 10 ml de catalizador en el interior del reactor para formar un lecho catalítico de 35 cm de longitud. Se mantiene este lecho a la temperatura de reacción durante 5 a 10 minutos antes de introducir los reactivos. Se alimenta el reactor con una solución acuosa que contiene 20% en peso de glicerol a un caudal medio de alimentación de 12 ml/h, y con un caudal de 0,8 l/h de oxígeno molecular para los ejemplos de acuerdo con la invención. En este caso, la proporción relativa de O₂/glicerol vaporizado/vapor es de 6/4,5/89,5. Se vaporiza la solución acuosa de glicerol en la cámara caliente, y posteriormente se hace pasar sobre el catalizador. El tiempo de contacto calculado es de aproximadamente 2,9 s. La duración del ensayo del catalizador es de aproximadamente 7 horas, lo que corresponde a aproximadamente 80 ml de solución acuosa de glicerol pasada sobre el catalizador. Tras la reacción, se condensan los productos en una trampa refrigerada con hielo picado.

De forma periódica se recogen muestras de los efluentes. Para cada una de las recogidas, se interrumpe el flujo y se hace pasar un flujo abundante de nitrógeno a través del reactor para purgarlo. A continuación se sustituye la trampa en la salida del reactor, se detiene el flujo de nitrógeno y se devuelve un flujo de reactor al reactor. Se continúa el ensayo hasta apreciar una desactivación notable del catalizador.

Para cada uno de los experimentos, se mide la masa total de los productos que penetran en el reactor y que lo abandonan, lo que permite determinar un balance de masas. De manera similar, se analizan los productos formados por medio de cromatografía. Se llevan a cabo dos tipos de análisis:

- un análisis por cromatografía en una columna rellena (columna FFAP 2 m*1/8") en un cromatógrafo Carlo Erba equipado con un detector TCD. Se lleva a cabo el análisis cuantitativo con un patrón externo (2-butanona);
- un análisis por cromatografía en columna capilar (columna FFAP 50 m*0,25) en un cromatógrafo HP6890 equipado con un detector FID con las muestras almacenadas a -15 °C.

El primer método resulta particularmente apropiado para el análisis rápido de los productos, y especialmente para el rendimiento de acroleína. El segundo método se usa para disponer de un análisis más preciso de todos los subproductos de reacción. Además, se llevaron a cabo análisis por GC-MS o por cromatografía tras silación para confirmar estos resultados.

Los productos cuantificados de este modo son glicerol que no ha reaccionado, la acroleína formada, y los subproductos tales como hidroxipropanona, acetaldehído, propanaldehído, acetona y fenol. En los ejemplos siguientes, se definen la conversión de glicerol, la selectividad de acroleína y los rendimientos de los diferentes productos como se muestra a continuación:

conversión de glicerol (%) = 100 - número de moles de glicerol restantes / número de moles de glicerol introducidos;

rendimiento de acroleína (%) = número de moles de acroleína producidos / número de moles de glicerol introducidos;

selectividad de acroleína (%) = 100 * número de moles de acroleína producidos / número de moles de glicerol que han reaccionado.

Se calcula el rendimiento de acetona e hidroxipropanona como para al rendimiento de acroleína:

rendimiento de acetaldehído (%) = 2/3 * número de moles de acetaldehído producidos / número de moles de glicerol introducidos.

rendimiento de fenol (%) = 2 * número de moles de fenol producidos / número de moles de glicerol introducidos.

Todos los resultados se expresan en forma de porcentajes molares con respecto al glicerol introducido.

Ejemplo 1 (comparativo y de acuerdo con la invención)

El catalizador usado es zeolita HZSM5 (Zeocat PZ - 2/5H 15% Aerosil - Ueticon). Se introdujeron 10 ml, que representan una masa de 6,41 g en el reactor. Los resultados se muestran en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1

| | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|
| Glicerol acumulado introducido (g) | 15 | 17 | 8 | 16 | 24 |
| Adición de oxígeno | no | no | sí | sí | sí |
| Conversión de glicerol | 79 | 64 | 96 | 88 | 83 |
| Rendimiento de acroleína | 39,1 | 24,3 | 40,6 | 40,9 | 37,5 |
| Selectividad de acroleína | 49 | 38 | 42 | 46 | 45 |
| Rendimiento de hidroxipropanona | 5,6 | 3,7 | 1,5 | 2,2 | 2,4 |
| Rendimiento de acetaldehído | 1,2 | 0,6 | 2,2 | 1,8 | 1,7 |
| Rendimiento de propanalaldehído | 1,5 | 0,0 | 1,6 | 0,9 | 0,8 |
| Rendimiento de acetona | 0,1 | 0,5 | 0,0 | 0,2 | 0,1 |
| Rendimiento de fenol | 1,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Balance de material (masa recogida/masa introducida) | 97,7 | 98,0 | 97,2 | 98,8 | 98,9 |
| Balance de producto cuantificado (producto ensayado / glicerol introducido) | 69,2 | 65,0 | 49,9 | 57,7 | 59,8 |

La adición de oxígeno molecular hace posible mantener la conversión de glicerol y el rendimiento de acroleína por medio de la inhibición de la desactivación del catalizador y la formación de determinados sub-productos.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

- 5 En el presente Ejemplo 2, se someten a ensayo dos tipos de catalizadores (10 ml): un zirconia de sulfato (90% de ZrO_2 - 10% de sulfato) de Daiichi Kigenso (referencia del suministrador H1416) y un zirconia de tungsteno (90,7% de ZrO_2 - 9,3% de WO_3) de Daiichi Kigenso (referencia del suministrador H1417). El primer catalizador presenta una pérdida tras ignición a 1000 °C de 8,81% y un área superficial específica de 54,3 m^2/g (BET, punto 1). El segundo
- 10 catalizador se caracteriza por una pérdida tras ignición a 1000 °C de 1,75% y un área superficial específica de 47,4 m^2/g (BET, punto 1). Los resultados se muestran en la Tabla 2 siguiente:

Tabla 2

| Glicerol acumulado introducido (g) | 9 | 18 | 27 | 21 | 33 |
|---|------------------|------|------|------------------------|------|
| Catalizador | sulfato zirconia | | | tungsteno zirconia 17g | |
| Conversión de glicerol | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Rendimiento de acroleína | 42,3 | 53,8 | 52,5 | 54,9 | 53,0 |
| Selectividad de acroleína | 42 | 54 | 52 | 55 | 53 |
| Rendimiento de hidroxipropanona | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Rendimiento de acetaldehído | 10,3 | 9,1 | 8,2 | 9,8 | 8,7 |
| Rendimiento de propanalaldehído | 4,9 | 3,7 | 4,0 | 2,1 | 1,4 |
| Rendimiento de acetona | 0,0 | 0,4 | 0,0 | 0,1 | 0,1 |
| Rendimiento de fenol | 0,0 | 0,0 | 0,3 | 0,0 | 0,0 |
| Balance de material (masa recogida/masa introducida) | 96,5 | 98,0 | 98,0 | 97,2 | 97,9 |
| Balance de producto cuantificado (producto ensayado / glicerol introducido) | 57,5 | 66,9 | 65,0 | 66,9 | 63,2 |

La formación de hidroxipropanona y fenol queda completamente inhibida en presencia de oxígeno molecular

Ejemplo 3 (comparativo y de acuerdo con la invención)

Se cargaron 10 ml de zeolita H-beta de Valfor (CP 81BL-25) que representaba una masa de 4,23 g en el reactor. Para el presente ejemplo, el caudal usado de oxígeno molecular es de 0,34 l/h. Los resultados se muestran en la Tabla 3 siguiente.

Tabla 3

| | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Glicerol acumulado introducido (g) | 8 | 16 | 25 | 35 | 9 | 16 | 24 | 32 |
| Adición de oxígeno | no | no | no | no | sí | sí | sí | sí |
| Conversión de glicerol | 100 | 99 | 97 | 89 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Rendimiento de acroleína | 45,6 | 56,9 | 52,3 | 47,9 | 42,9 | 57,3 | 56,4 | 56,3 |
| Selectividad de acroleína | 46 | 57 | 54 | 54 | 43 | 57 | 56 | 56 |
| Rendimiento de hidroxipropanona | 6,9 | 9,6 | 9,5 | 9,7 | 0,4 | 0,9 | 0,2 | 0,4 |
| Rendimiento de acetaldehído | 5,1 | 5,2 | 5,1 | 4,8 | 6,6 | 7,2 | 6,8 | 6,1 |
| Rendimiento de propanalaldehído | 7,2 | 5,4 | 4,6 | 3,4 | 4,9 | 3,9 | 3,2 | 2,6 |
| Rendimiento de acetona | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Rendimiento de fenol | 1,3 | 0,7 | 0,5 | 0,4 | 1,2 | 0,5 | 0,4 | 0,1 |
| Balance de material (masa recogida/masa introducida) | 95,6 | - | 98,6 | 98,9 | 97 | 99 | 98,9 | 99 |
| Balance de producto cuantificado (producto ensayado / glicerol introducido) | 66,2 | 78,7 | 74,8 | 77,2 | 56 | 69,8 | 67 | 65,5 |

- 5 La adición de oxígeno molecular hace posible mantener la conversión de glicerol y el rendimiento de acroleína, mientras al mismo tiempo se reduce la formación de sub-productos.

Ejemplo 4 (comparativo y de acuerdo con la invención)

- 10 Se usa zirconia de fosfato (91,5% de ZrO_2 - 8,5% de PO_4) de Daiichi Kigenso (Ref H1418). Este catalizador presenta una pérdida tras ignición a 1000 °C de 4,23% y un área superficial específica de 128,7 m^2/g . Se introducen 10 ml de este catalizador, que representan una masa de 12,7 g, en el reactor. Los resultados se muestran en la Tabla 4 siguiente.

Tabla 4

| | | | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Glicerol acumulado introducido (g) | 8 | 16 | 24 | 32 | 41 | 9,8 | 17,9 | 26,3 | 34,5 | 42 |
| Adición de oxígeno | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,34 | 0,34 | 0,34 | 0,34 | 0,82 |
| Conversión de glicerol | 100 | 100 | 100 | 100 | 99 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Rendimiento de acroleína | 16,6 | 40,4 | 46,7 | 45,2 | 46,2 | 23,3 | 42,0 | 43,0 | 44,2 | 38,2 |
| Selectividad de acroleína | 17 | 40 | 47 | 45 | 46 | 23 | 42 | 43 | 44 | 38 |
| Rendimiento de hidroxipropanona | 0,0 | 9,4 | 13,0 | 13,5 | 14,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 |
| Rendimiento de acetaldehído | 6,9 | 6,3 | 5,0 | 4,7 | 4,3 | 12,2 | 11,7 | 9,9 | 7,7 | 10,6 |
| Rendimiento de propanalaldehído | 15,0 | 14,2 | 11,7 | 11,1 | 9,8 | 6,3 | 5,9 | 5,4 | 3,7 | 3,9 |
| Rendimiento de acetona | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,0 | 0,6 | 0,0 | 0,2 | 0,2 |
| Rendimiento de fenol | 4,2 | 4,4 | 2,9 | 2,5 | 1,8 | 0,9 | 0,4 | 0,2 | 0,1 | 0,2 |
| Balance de material (masa recogida/masa introducida) | 95,0 | 98,2 | 95,2 | 97,7 | 97,6 | - | 97,8 | 97,9 | 98,8 | 98,6 |
| Balance de producto cuantificado (producto ensayado / glicerol introducido) | 42,7 | 74,6 | 79,3 | 77,0 | 77,4 | 44,8 | 60,7 | 58,5 | 56,0 | 53,1 |

Los sub-productos de hidroxipropanona, propanaldehído y fenol se encuentran en una cantidad marcadamente menor cuando el proceso se lleva a cabo en presencia de oxígeno.

Ejemplo 5 (comparativo de la técnica anterior)

- 5 Se introdujeron 10 ml de catalizador de H_3PO_4 /alfa-alúmina preparado como se describe en la patente de Estados Unidos 5 387 720, lo que representa una masa de 10 g, en el interior del reactor. Se preparó el catalizador de la siguiente forma: se impregnaron 15,9 g de alfa-alúmina de Ceramtec (Ref EO-9 - área superficial específica de $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ - diámetro medio de poro - $2,5 \mu\text{m}$ - viscosidad aparente de 65% - suministrada en forma de anillos y molida con el fin de conservar únicamente las partículas de diámetro 1-1,4 mm) con 4 g de una solución de ácido fosfórico de 20% en peso (preparada mediante adición de 16,25 ml de agua y 5 g de ácido fosfórico de 85% en peso). Posteriormente, se secó el sólido en un evaporador rotatorio a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y se usó directamente. Los resultados se recogen en la Tabla 5.
- 10

Tabla 5

| | | | | |
|---|------|------|------|------|
| Glicerol acumulado introducido (g) | 8 | 16 | 25 | 32 |
| Conversión de glicerol | 91 | 69 | 42 | 17 |
| Rendimiento de acroleína | 54,5 | 32,2 | 20,6 | 3,8 |
| Selectividad de acroleína | 60 | 46 | 49 | 23 |
| Rendimiento de hidroxipropanona | 12,3 | 9,3 | 6,5 | 2,1 |
| Rendimiento de acetaldehído | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Rendimiento de propanaldehído | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,0 |
| Rendimiento de acetona | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Rendimiento de fenol | 1,0 | 0,1 | 0,1 | 0,0 |
| Balance de material (masa recogida/masa introducida) | 98,6 | 98,7 | nd | 98,9 |
| Balance de producto cuantificado (producto ensayado / glicerol introducido) | 77,6 | 72,6 | 84,9 | 89,4 |

Ejemplo 6 (comparativo de la técnica anterior)

- 15 Se introdujeron 10 ml de catalizador de H_3PO_4 /alfa alúmina, que representan una masa de 8,55 g, en el interior del reactor. Se preparó el catalizador de la misma forma que en el Ejemplo 5, pero, tras el secado a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, se activó el sólido al aire, a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas con el fin de fijar el ácido fosfórico sobre el soporte.

Los resultados se muestran en la Tabla 6 siguiente.

Tabla 6

| | | | | |
|---|------|------|------|------|
| Glicerol acumulado introducido (g) | 8 | 16 | 24 | 32 |
| Conversión de glicerol | 70 | 37 | 9 | 8 |
| Rendimiento de acroleína | 42,1 | 18,2 | 4,6 | 3,1 |
| Selectividad de acroleína | 60 | 50 | 50 | 41 |
| Rendimiento de hidroxipropanona | 10,3 | 4,8 | 0,0 | 0,0 |
| Rendimiento de acetaldehído | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Rendimiento de propanaldehído | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Rendimiento de acetona | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 |
| Rendimiento de fenol | 0,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Balance de material (masa recogida/masa introducida) | 98,5 | 98,9 | 98,0 | 99,0 |
| Balance de producto cuantificado (producto ensayado / glicerol introducido) | 83,2 | 86,2 | 95,5 | 95,6 |

La desactivación rápida del catalizador se aprecia en estos dos ejemplos comparativos 5 y 6.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la fabricación de acroleína por medio de deshidratación de glicerol en presencia de oxígeno molecular, en una cantidad escogida de manera que se encuentre fuera del intervalo de inflamabilidad en cualquier punto de la planta;
- 5 con la condición de que el proceso no sea uno en el que se use un catalizador que consiste en 2% en peso de ácido fosfórico sobre un soporte de alfa alúmina y la reacción de deshidratación se lleve a cabo en fase gas con una composición de gas en volumen de glicerol/agua/oxígeno/nitrógeno de 10/9/6/75.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el oxígeno molecular se encuentra en forma de aire o en forma de una mezcla de gases que contienen oxígeno molecular.
- 10 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el glicerol se encuentra en forma de solución acuosa con una concentración entre 10% y 50%, y preferentemente entre 15% y 30% en peso en el reactor.
4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** se usa un catalizador sólido ácido con una acidez de Hammett H_0 menor que +2.
- 15 5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** el catalizador se escoge entre materiales silíceos naturales o sintéticos o zeolitas ácidas; soportes minerales, tales como óxidos, revestidos con ácidos inorgánicos mono-, di-, tri- o poliácidos; óxidos u óxidos mixtos, o de manera alternativa heteropoliácidos.
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, **caracterizado por que** el catalizador se escoge entre zeolitas, materiales compuestos de Nafion® (basados en ácido sulfónico de polímeros fluorados), alúminas cloradas, ácidos fosfotungstíco y/o silicotungstíco y sales de ácido, y diferentes sólidos de tipo óxido de metal tales como óxido de tántalo Ta_2O_5 , óxido de niobio Nb_2O_5 , alúmina Al_2O_3 , óxido de titanio TiO_2 , óxido de circonio ZrO_2 , óxido de estaño SnO_2 , sílice SiO_2 o silico-aluminato $SiO_2-Al_2O_3$, impregnados con funciones ácidas tales como borato BO_3 , sulfato SO_4 , tungstato WO_3 , fosfato PO_4 , silicato SiO_2 o molibdato MoO_3 .
- 20 7. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado por que** el catalizador se escoge entre zirconias de sulfato, zirconias de fosfato, zirconias de tungsteno, zirconias silíceas, sulfato de titanio u óxidos de estaño y alúminas de fosfato o sílice.
8. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la reacción de deshidratación se lleva a cabo en fase gas.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** la reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo, reactores de lecho fluidizado o un reactor de lecho fluidizado circulante.
- 30 10. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** se lleva a cabo en un intercambiador de calor de placas.
11. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la reacción de deshidratación se lleva a cabo en fase líquida.