

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 304**

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

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09731714 .3**
- 96 Fecha de presentación: **14.04.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2265565**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2010**

54 Título: **Proceso para la elaboración de acroleína o de ácido acrílico a partir de glicerina**

30 Prioridad:  
**16.04.2008 WO PCT/IB2008/000919**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.12.2012**

73 Titular/es:  
**ARKEMA FRANCE (100.0%)**  
**420, rue d'Estienne d'Orves**  
**92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:  
**DUBOIS, JEAN-LUC;**  
**MAGATANI, YASUHIRO y**  
**OKUMURA, KIMITO**

74 Agente/Representante:  
**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 393 304 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 la elaboración de acroleína o de ácido acrílico a partir de glicerina

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

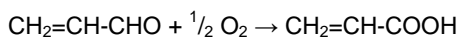
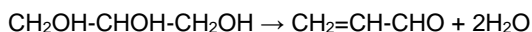
- 5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de acroleína y/o ácido acrílico a partir de glicerol y, más particularmente, a un proceso para la preparación de acroleína por deshidratación de glicerol en presencia de un nuevo catalizador basado en sal de heteropolíacido.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Los recursos fósiles, tales como los cortes de petróleo, para la industria química se agotarán en unas pocas décadas. Por consiguiente, se están estudiando más y más los recursos de origen natural y renovable como alternativa para las materias primas.

- 15 La acroleína, un importante producto intermedio sintético para la industria química se produce industrialmente mediante oxidación, en la fase gaseosa, de propileno mediante el oxígeno del aire en presencia de sistemas catalíticos basados en óxidos mixtos. El glicerol, derivado de aceites animales o vegetales en la producción de combustibles biodiesel o de productos oleoquímicos, es una de las vías previstas para la sustitución del propileno, siendo el glicerol capaz de producir acroleína cuando se somete a una reacción de deshidratación catalítica. Tal proceso posibilita de este modo la respuesta al concepto de química verde dentro de un contexto más general de protección medioambiental.

- 20 Un método para la preparación de ácido acrílico en una etapa mediante la reacción de oxidodeshidratación de glicerol en presencia de oxígeno molecular se desvela en el documento WO 06/114506. El principio del método se basa en las dos reacciones consecutivas de deshidratación y de oxidación:



- 25 La presencia de oxígeno sirve para llevar a cabo una reacción de oxidación, seguido de la reacción de deshidratación de glicerol, conduciendo a la formación de ácido acrílico a partir de glicerol en una etapa única. Este método se puede poner en práctica en la fase gaseosa o en la fase líquida, con soluciones acuosas concentradas o diluidas de glicerol. Este método para la producción de ácido acrílico directamente a partir de glicerol es particularmente ventajoso porque permite la síntesis en un único reactor. Sin embargo, es necesario introducir todo el oxígeno molecular a partir de la etapa de deshidratación. Esto tiene muchos inconvenientes, en particular la reacción en la primera etapa de deshidratación corre el riesgo de quedar fuera de control por la combustión, y además, cuando la fuente de oxígeno molecular es el aire, el reactor debe ser mucho más grande debido a la presencia de nitrógeno en el aire.

- 35 El uso de una solución acuosa de glicerol en un método de dos etapas tiene el inconveniente de producir, en la salida de la primera etapa, una corriente que contiene no solamente la acroleína producida y los productos secundarios, sino también una gran cantidad de agua, procedente en parte de la solución de glicerol, y en parte del agua producida mediante la reacción de deshidratación. Es preferente sin embargo, el uso de soluciones acuosas de glicerol por razones económicas. Esta corriente se envía al segundo reactor, en el que se oxida la acroleína a ácido acrílico en presencia de un catalizador. Los catalizadores convencionales para esta reacción de oxidación son generalmente sólidos que contienen al menos un elemento seleccionado entre Mo, V, W, Re, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Te, Sb, Bi, Pt, Pd, Ru, Rh, presente en forma metálica o en forma de óxido, nitrato, carbonato, sulfato o fosfato. Determinados elementos, tales como molibdeno, telurio o renio, son volátiles, en particular en presencia de agua. Esto significa que el catalizador de la segunda etapa pierde su eficacia y su resistencia mecánica rápidamente en presencia de la corriente de agua, haciendo que el mantenimiento del método sea difícil. Además, el ácido acrílico, producido en una solución acuosa diluida, requiere etapas de separación y de concentración que generalmente son complicadas y bastante costosas.

Numerosos sistemas de catalizador ya se han sometido a estudios para la reacción de deshidratación del glicerol a acroleína.

- 50 Se conoce un proceso a partir de la Patente Francesa N° FR 695 931 para la preparación de acroleína a partir de glicerol de acuerdo con la que se usan como catalizadores las sales ácidas que tienen al menos tres grupos funcionales ácido o las mezclas de estas sales. La preparación de estos catalizadores consiste en la impregnación,

por ejemplo con fosfato de hierro, con piedra pómez que se ha reducido hasta fragmentos de tamaño de un guisante. De acuerdo con la enseñanza de la patente, el rendimiento obtenido con este tipo de catalizador es superior a un 80%.

5 En la Patente de los Estados Unidos de América N° 2.558.520, la reacción de deshidratación se lleva a cabo en fase gaseosa/líquida en presencia de tierras de diatomeas impregnadas con sales de ácido fosfórico, en suspensión en un disolvente aromático. En estas condiciones se obtiene un grado de conversión de glicerol en acroleína del 72,3%.

10 La Patente de los Estados Unidos de América N° 5.387.720 desvela un proceso para la producción de acroleína mediante la deshidratación de glicerol en fase líquida o en fase gaseosa a una temperatura que oscila hasta 340 °C, sobre catalizadores sólidos ácidos que se definen por su acidez de Hammett. Los catalizadores deben tener una acidez de Hammett inferior a +2 y preferentemente inferior a -3. Estos catalizadores corresponden, por ejemplo, a materiales silíceos naturales o sintéticos, tales como mordenita, montmorillonita y zeolitas ácidas; soportes, tales como óxidos o materiales silíceos, por ejemplo alúmina ( $Al_2O_3$ ), óxido de titanio ( $TiO_2$ ), cubiertos con ácidos inorgánicos monobásicos, dibásicos o tribásicos; óxidos u óxidos mixtos tales como gamma-alúmina, óxido mixto de  $ZnO/Al_2O_3$ , ó heteropoliácidos. El uso de estos catalizadores haría posible la solución del problema de formación de productos secundarios generados con los catalizadores de tipo fosfato de hierro que se han descrito en el documento mencionado anteriormente FR 695.931.

De acuerdo con la Solicitud Internacional W02006/087084, los catalizadores sólidos fuertemente ácidos cuya acidez de Hammett  $H_0$  está entre -9 y -18 tienen una fuerte actividad catalítica para la reacción de deshidratación de glicerol a acroleína y se desactivan menos rápidamente.

20 Sin embargo, los catalizadores recomendados en la técnica anterior para la producción de acroleína a partir de glicerol generalmente conducen a la formación de productos secundarios tales como hidroxipropanona, propanaldehído, acetaldehído, acetona, productos de adición de acroleína a glicerol, productos de policondensación de glicerol, éteres cíclicos de glicerol, y también compuestos de fenol y poliaromáticos que se originan a partir de la formación de coque en el catalizador y por lo tanto a partir de su desactivación. La presencia de los productos secundarios en la acroleína, especialmente propanaldehído, plantea numerosos problemas para separación de la acroleína y requiere las etapas de separación y de purificación que conducen a elevados costes para la recuperación de la acroleína purificada. Además, cuando se usa acroleína para la producción de ácido acrílico, el propanaldehído presente se puede oxidar a ácido propiónico que es difícil de separar del ácido acrílico, especialmente por destilación. Estas impurezas que están presentes reducen en gran medida el campo de la aplicación de la acroleína producida por deshidratación del glicerol.

La Empresa Solicitante ha tratado por tanto de mejorar la producción de acroleína a partir de glicerol, usando catalizadores más selectivos que hacen posible la obtención de altos rendimientos de acroleína y que tienen actividad durante largos períodos de tiempo. En el campo de los catalizadores, la Patente Francesa N° FR 2 657 792 desvela un catalizador de fórmula general  $FeP_xMe_yO_z$ , en la que:

- 35 - Me representa al menos uno de los siguientes elementos: Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr y Ba;  
 - x tiene un valor de 0,2 a 3,0;  
 - y tiene un valor de 0,1 a 2,0; y  
 - z es la cantidad de oxígeno unido a los otros elementos y que corresponde a su estado de oxidación,

40 con este catalizador combinado con un soporte, caracterizado por el hecho de que dicho soporte es un soporte macroporoso totalmente invulnerable que tiene un área superficial específica menor que o igual a  $1\text{ m}^2/\text{g}$ , un volumen de poro entre  $0,2$  y  $1\text{ cm}^3/\text{g}$  y un diámetro de poro promedio mayor que o igual a  $1\text{ micrómetro}$ , y porque el material activo se deposita en la superficie de todos los poros de dicho soporte, estando dicho catalizador en forma de granos de soporte impregnados con el material activo, el cual tiene un tamaño entre  $0,5$  y  $10\text{ mm}$ .

45 La Patente Francesa N° FR 2 498 475 enseña el uso de un soporte catalítico al que se ha añadido un fosfato mediante la mezcla física con el catalizador que contiene un fosfato, haciendo posible de ese modo la resolución parcial del problema de la extracción del fosfato durante el uso del catalizador en la preparación de ácido metacrílico a partir de ácido isobutírico y oxígeno.

50 El documento W02007/058221 desvela un proceso para la producción de acroleína mediante la reacción de deshidratación de glicerina en fase gaseosa en presencia de heteropoliácido usado en forma de un catalizador ácido sólido. El heteropoliácido es aquél del Grupo 6 de los elementos tal como ácido tungstosilícico, ácido tungstofosfórico y ácido fosfomolibdico. Estos heteropoliácidos se soportan sobre un vehículo de sílice de poro bi-elemental y producen acroleína con un rendimiento del 86%. Esta reacción de deshidratación de glicerina, sin embargo, se lleva a cabo sin gas de oxidación pero usando corriente de nitrógeno como gas vehículo, de forma que la deposición de carbono aumenta de forma importante y por tanto hay un problema de deterioro del tiempo de la estabilidad, actividad y selectividad de la catálisis.

5 Tsukida y col. "Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acid" CATALYSIS COMMUNICATIONS, volumen 8, número 9, 21 de Julio de 2007, págs 1349-1353, y Chai y col., "Sustainable production of acrolein: gas phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>", GREEN CHEMISTRY, volumen 10, 2008, págs 1087-1093, y Chai y col., "Sustainable production of acrolein: preparation and characterization of zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas phase dehydration of glycerol", APPLIED CATALYST A: GENERAL, volumen 353, 2009, págs 213-222 desvelan que el heteropoliácido soportado sobre sílice o sobre zirconia es eficaz como un catalizador para la deshidratación de glicerol.

10 En el documento WO2006/087083, el oxígeno se introduce para evitar la degradación del catalizador en la reacción en fase gaseosa de la glicerina. En el documento WO2006/087084, se usa el catalizador que posee la fuerza ácida de H<sub>0</sub> de -9 a -18. En los Ejemplos se usan una diversidad de catalizadores ácidos sólidos tales como ácido fosfórico/zirconia, Nafion/sílice, ácido sulfúrico/zirconia, tungsteno/zirconia y cuando se usó el catalizador de zirconia tratada con tungsteno se obtuvo el mayor rendimiento de acroleína, de un 74%.

Sin embargo, no hay catalizador que se pueda usar a escala industrial con un rendimiento superior.

15 Los inventores de la presente solicitud han realizado una diversidad de estudios para solucionar los problemas y han encontrado que se pueden producir la acroleína y el ácido acrílico con un alto rendimiento usando sal de heteropoliácido, en la que se intercambian los protones del heteropoliácido al menos parcialmente con al menos un catión seleccionado entre los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos, y llevaron a cabo la presente invención.

20 Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de acroleína y de ácido acrílico a partir de glicerina que es un material que no se deriva del petróleo, con un alto rendimiento.

#### Sumario de la Invención

La presente invención se caracteriza por las siguientes características (1) a (16) tomadas de forma separada o en combinación:

25 (1) Proceso para la preparación de acroleína por deshidratación de glicerina, llevado a cabo en presencia de un catalizador que comprende como componente principal, al menos un compuesto en el que se intercambian los protones en un heteropoliácido al menos parcialmente con al menos un catión seleccionado entre los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos.  
(2) la sal del heteropoliácido se representa mediante la fórmula general (1):

30 
$$H_a A_b [X_1 Y_c Z_d O_e] \cdot nH_2O \quad (1)$$

en la que

H es hidrógeno,

A es al menos un catión seleccionado entre los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos

35 excepto hidrógeno,

X es P o Si,

Y es al menos un elemento seleccionado del grupo que comprende W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn y Pb,

40 Z es al menos un elemento seleccionado del grupo que comprende W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn y Pb, y estando a, b, c y d en los siguientes intervalos:

$$0 < a < 9$$

$$0 < b \leq 9$$

$$0 < c \leq 12$$

y

$$0 \leq d < 12$$

- e es un número determinado por los números de oxidación de los elementos y n es cualquier número positivo (incluyendo el 0) que corresponde a un número de moléculas de agua en el catalizador.
- 5 (3) El catión es al menos un catión de metal alcalino.  
 (4) El metal alcalino es cesio.  
 (5) El heteropoliácido es un heteropoliácido que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo que comprende W, Mo y V.  
 10 (6) El proceso en el que se usa otro compuesto de al menos un elemento seleccionado entre los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos además de dichas sales de heteropoliácido.  
 (7) El catalizador se soporta sobre un vehículo.  
 (8) El catalizador se prepara mediante un método que comprende las etapas de adición de una solución de al menos un metal seleccionado entre los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos u onio a una solución de heteropoliácido, y de quemado de la mezcla sólida resultante.  
 15 (9) La calcinación se lleva a cabo en una atmósfera de aire, gas inerte o una mezcla de oxígeno y de gas inerte.  
 (10) La calcinación se lleva a cabo a una temperatura de 150 a 900 °C durante 0,5 a 10 horas.  
 20 (11) El proceso se lleva a cabo en presencia de oxígeno molecular.  
 (12) El proceso se lleva a cabo en presencia de un gas que contiene propileno.  
 (13) El proceso se lleva a cabo en un reactor de tipo intercambiador de calor de placa o en un reactor de lecho fijo o en un reactor de tipo de lecho fluidizado o en un lecho fluidizado circulante o en un lecho móvil.  
 (14) La acroleína resultante preparada mediante el proceso de acuerdo con la presente invención se puede oxidar adicionalmente para producir ácido acrílico.  
 25 (15) Un proceso para la preparación de ácido acrílico a partir de glicerol comprende una primera etapa de reacción de deshidratación de glicerol a acroleína, en la que se pone en práctica una etapa intermedia de condensación parcial del agua y de los productos secundarios pesados que provienen de la etapa de deshidratación.  
 30 (16) El proceso de acuerdo con la presente invención se puede usar a continuación en una segunda etapa de amoxidación de acroleína a acrilonitrilo, de manera que la acroleína resultante preparada mediante la presente invención se utiliza de forma eficaz.

#### Descripción de las Realizaciones Preferentes

- El catalizador para la deshidratación de acuerdo con la presente invención se usa en la deshidratación de la glicerina para producir acroleína y ácido acrílico y comprende un compuesto en el que se intercambian los protones de un heteropoliácido al menos parcialmente con un al menos un catión seleccionado entre los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos.
- 35 Se conoce el heteropoliácido y tiene una diversidad de estructuras tales como de tipo Keggin, de tipo Dawson y de tipo Anderson y generalmente posee un peso molecular tan alto como de 700 a 8500. Los complejos dímeros del heteropoliácido también se incluyen en la presente invención.
- 40 Las sales metálicas ácidas de los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos se usan en la presente invención. Las sales pueden ser sales de sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario, escandio, itrio, lantano, titanio, zirconio, hafnio, cromo, manganeso, renio, hierro, rutenio, osmio, cobalto, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, cinc, galio, talio, germanio, estaño, plomo, bismuto y telurio. Las sales de onio del ácido heteropoliácido pueden ser sales de amina, sales de amonio, sales de fosfonio y sales de sulfonio.
- 45 El catalizador para la deshidratación para la producción de acroleína y de ácido acrílico a partir de glicerina de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente una sal o sales de heteropoliácido y comprende al menos un elemento seleccionado de un grupo que comprende W, Mo y V.
- 50 Los iones de la forma oxoácida de molibdeno y de tungsteno en agua y los oxoácidos resultantes polimerizan para formar el polioxoácido de alto peso molecular. La polimerización se desarrolla no solamente entre la misma clase de oxoácidos sino también entre otras clases de oxoácidos. El heteropoliácido es un poliácido que posee una estructura polinuclear obtenida por condensación de más de dos clases de tales oxoácidos. Un átomo que forma un centro oxoácido se llama "heteroátomo", mientras que los átomos que forman oxoácidos rodeando el centro oxoácido y obtenidos por la polimerización se llaman "poliátomos". El heteroátomo puede ser silicio, fósforo, arsénico, azufre, hierro, cobalto, boro, aluminio, germanio, titanio, zirconio, cerio y cromo. Entre ellos, son preferentes fósforo y silicio. Los poliátomos pueden ser molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio y tántalo. Entre ellos, son preferentes molibdeno y tungsteno. Las formas de sal de los heteropoliácidos se usan en la presente invención en forma de catalizador para la deshidratación de la glicerina. El heteropoliácido puede ser ácido tungstofosfórico, ácido tungstosilícico, ácido fosfomolibdico y ácido silicomolibdico. El heteropoliácido puede ser de un tipo coordinado mixto que comprende
- 55

fósforo o silicio como heteroátomo y molibdeno y tungsteno como poliátomos, un tipo coordinado mixto de molibdeno y de tungsteno, un tipo coordinado mixto que comprende tungsteno y vanadio, o un tipo coordinado mixto que comprende vanadio y tungsteno.

5 En una realización preferente, el catalizador para la deshidratación de la glicerina de acuerdo con la presente invención consiste principalmente en un compuesto en el que se intercambia al menos una parte de los protones del heteropoliácido con al menos un catión de metal alcalino. El metal alcalino es preferentemente cesio. Este tipo de catalizador para la deshidratación de la glicerina permite la producción de acroleína y de ácido acrílico con un alto rendimiento.

10 En una realización preferente, se intercambia al menos una parte de los protones del heteropoliácido con cesio y una parte de los protones restantes del heteropoliácido se intercambia al menos parcialmente con al menos un catión seleccionado entre los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos distintos del cesio. Este tipo de catalizador para la deshidratación de la glicerina también es eficaz para la producción de acroleína y de ácido acrílico con alto rendimiento. La resistencia al agua se mejora mediante el intercambio de parte de los protones contenidos en el heteropoliácido con cesio, de manera que mejora la duración del catalizador en comparación con los correspondientes heteropoliácidos que son solubles en agua de forma inherente. El compuesto usado en la presente invención se puede preparar mediante una técnica conocida. Por ejemplo, primero se prepara una solución acuosa de heteropoliácido. Si fuera necesario, el agua contenida en el heteropoliácido en forma de agua de adsorción y/o agua cristalina se puede eliminar parcialmente o totalmente a vacío o por secado mediante calor para preparar una solución acuosa de heteropoliácido. Se añade a la solución acuosa de heteropoliácido, una solución acuosa de haluro, carbonato, acetato, nitrato, oxalato, fosfato o sulfato de metal o de onio. A partir de la mezcla resultante, se separa un componente sólido mediante un tratamiento adecuado tal como secado por evaporación, filtrado y secado a vacío. El componente sólido resultante finalmente se quema o se calcina para obtener el catalizador para la reacción de deshidratación de glicerina de acuerdo con la presente invención.

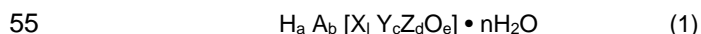
25 Se determina una cantidad de catión a intercambiar en la solución acuosa de la sal mineral de tal manera que una carga eléctrica del catión a añadir llega a ser una carga eléctrica igual a o menor que la del heteropolianión. Por ejemplo, cuando se añade un catión con carga 1+ a un heteropolianión con carga 3-, el catión se añade en una cantidad igual o inferior a la de 3 equivalentes al heteropolianión. Cuando se añade un catión con carga 3+ a un heteropolianión con carga 3-, el catión se añade en una cantidad igual o menor que la de 1 equivalente al heteropolianión. Cuando se introduce una pluralidad de cationes, las cantidades de los cationes respectivos se determinan de tal manera que la carga eléctrica total de los cationes llega a ser la misma o menor que la carga eléctrica del heteropolianión. Si una cantidad de una solución acuosa de sal inorgánica o una proporción del catión o cationes a intercambiar con protones se convierte en excesiva, la actividad del catalizador se estropea, los rendimientos de la acroleína y del ácido acrílico disminuyen, o se reduce la duración del catalizador.

35 El catalizador de acuerdo con la presente invención que se usa en la reacción de deshidratación de la glicerina puede estar en forma de anhídrido o de hidrato. De hecho, se pueden usar después del tratamiento previo de quemado y de secado a vacío o sin tratamiento previo.

40 La calcinación se puede llevar a cabo en aire o en un gas inerte tal como nitrógeno, helio y argón o en una atmósfera de gas mixto de oxígeno y de gas inerte, normalmente en un horno tal como un horno de mufla, un horno rotativo, un horno de lecho fluidizado. El tipo de horno no está limitado especialmente. La calcinación se puede llevar a cabo incluso en un tubo de reacción que se usa para la reacción de deshidratación de la glicerina. La temperatura de quemado es normalmente de 150 a 900 °C, preferentemente de 200 a 800 °C y más preferentemente de 200 a 600 °C. La calcinación continúa normalmente durante 0,5 a 10 horas.

45 En una variante, el catalizador para la deshidratación de la glicerina de acuerdo con la presente invención contiene adicionalmente al menos un compuesto de los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos además de la sal de heteropoliácido. El compuesto de los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos pueden ser sales metálicas o sales de onio. La sal metálica puede ser sal de telurio, platino, paladio, hierro, zirconio, cobre, cerio, plata y aluminio. Las sales de onio pueden ser sales de amina, sales de amonio, sales de fosfonio y sales de sulfonio. La sal metálica o la sal de onio se pueden preparar a partir de materiales tales como nitratos, carbonatos, sulfatos, acetatos, óxidos y haluros de los metales o de onio pero no se limitan a ellos. Una proporción de la sal metálica es del 0,01 al 60 % en peso, preferentemente del 0,01 al 30 % en peso en términos de las sales metálicas o de la sal de onio con respecto a la sal de heteropoliácido.

El catalizador para la deshidratación de la glicerina más preferente es un compuesto que tiene la siguiente composición representada mediante la fórmula general (1):



en la que

H es hidrógeno,

A es al menos un catión seleccionado entre los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos

5 excepto hidrógeno,

X es P o Si,

Y es al menos un elemento seleccionado del grupo que comprende W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn y Pb,

10 Z es al menos un elemento seleccionado del grupo que comprende W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn y Pb, y estando a, b, c y d en los siguientes intervalos:

$$0 < a < 9$$

$$0 < b < 9$$

$$0 < c \leq 12$$

y

$$0 < d < 12$$

15 e es un número determinado por los números de oxidación de los elementos, y  
n es cualquier número positivo (incluyendo el 0) que corresponde a un número de moléculas de agua en el catalizador.

20 En el catalizador para la deshidratación de la glicerina de acuerdo con la presente invención, el compuesto mencionado anteriormente se puede soportar sobre un vehículo ("catalizador soportado"). Los ejemplos del vehículo son sílice, tierra de diatomeas, alúmina, sílice y alúmina, sílice y magnesia, zirconia, titania, magnesia, zeolita, carburo de silicio y carbono. El catalizador se puede soportar sobre un vehículo único o sobre un complejo o una mezcla de al menos dos vehículos. Mediante el soporte del material activo sobre el vehículo, se pueden usar de forma eficaz los componentes activos. Una cantidad de la sal de heteropoliácido es del 5 al 200 % en peso, preferentemente del 5 al 150 % en peso al peso del vehículo.

25 En una variación, en lugar de soportar el compuesto en el que se intercambian los protones en un heteropoliácido con al menos un catión seleccionado entre los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos, es posible llevar a cabo tal operación en la que el heteropoliácido se aplica primero sobre un vehículo y después se lleva a cabo el intercambio con el catión.

30 El catalizador puede tener cualquier forma y puede ser gránulo o polvo. En el caso de las reacciones en fase gaseosa, sin embargo, es preferente moldear el catalizador en forma de esfera, microgránulos, cilindro, cilindro hueco, barra o similar, añadiendo opcionalmente un adyuvante de moldeo. Se puede dar forma al catalizador con las configuraciones mencionadas anteriormente junto con un vehículo y con agentes auxiliares opcionales. El catalizador moldeado puede tener por ejemplo un tamaño de partícula de 1 a 10 mm para un lecho fijo e inferior a 1 mm para un lecho fluidizado.

35 La reacción de deshidratación de glicerina de acuerdo con la presente invención se puede llevar a cabo en la fase gaseosa o en la fase líquida y se prefiere la fase gaseosa. La reacción en fase gaseosa se puede llevar a cabo en una diversidad de reactores tales como lecho fijo, lecho fluidizado, lecho fluidizado circulante y lecho móvil. Entre ellos, son preferentes el lecho fijo y el lecho fluidizado. La regeneración del catalizador se puede llevar a cabo fuera o dentro del reactor. El catalizador se regenera en aire o en gas que contiene oxígeno, o en gas que contiene hidrógeno. En el caso de la reacción en fase líquida, se pueden usar los reactores de tipo general habituales para las reacciones líquidas para catalizadores sólidos. Ya que la diferencia en el punto de ebullición entre la glicerina (290 °C) y la acroleína (53 °C) y el ácido acrílico es grande, la reacción se lleva a cabo preferentemente a temperaturas relativamente más bajas para eliminar continuamente la acroleína por destilación.

45 La temperatura de reacción para la producción de acroleína y de ácido acrílico mediante la deshidratación de glicerina en la fase gaseosa se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 450 °C a 200 °C. Si la temperatura es inferior a 200 °C, la duración del catalizador se reducirá debido a la polimerización y a la carbonización de la glicerina y de los productos de reacción ya que el punto de ebullición de la glicerina es elevado.

- Por el contrario, si la temperatura supera 450 °C, la selectividad de la acroleína y del ácido acrílico disminuirá debido al aumento de reacciones paralelas y de reacciones sucesivas. Por lo tanto, la temperatura de reacción más preferente es de 250 °C a 350 °C. La presión no está limitada especialmente pero preferentemente es inferior a 506,6 kPa (5 atm) y más preferentemente inferior a 303,94 Pa (3 atm). A altas presiones, la glicerina gasificada se volverá a licuar y se provocará la deposición de carbono mediante presión más elevada de manera que la duración del catalizador se reducirá.
- 5 Una tasa de suministro del gas reactivo es preferentemente de 500 a 10000 h<sup>-1</sup> en términos de la velocidad espacial de GHSV (velocidad espacial del gas por hora). Si la GHSV llega a ser inferior a 500 h<sup>-1</sup>, la selectividad disminuirá debido a las reacciones sucesivas. Por el contrario, si la GHSV supera 10000 h<sup>-1</sup>, la conversión disminuirá.
- 10 La temperatura de reacción de la reacción en fase líquida es preferentemente de 150 °C a 350 °C. La selectividad perderá su validez a temperaturas más bajas aunque la conversión mejora. La presión de reacción no está limitada especialmente pero la reacción se puede llevar a cabo, si fuera necesario, en una condición presurizada de 0,3 MPa a 7 MPa.
- 15 El material de glicerina está fácilmente disponible en forma de una solución acuosa de glicerina. La concentración de la solución acuosa de glicerina es del 5% al 90% en peso y más preferentemente del 10% al 50% en peso. Una concentración de glicerina mucho más elevada dará como resultado problemas tales como la producción de éteres de glicerina o la reacción no deseada entre la acroleína resultante o el ácido acrílico y el material de glicerina. Aún más, la energía que es necesaria para gasificar la glicerina aumenta.
- 20 El proceso de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo preferentemente en presencia de oxígeno molecular. El oxígeno molecular puede estar en una forma de aire o en una forma de mezcla de gases que contiene oxígeno molecular. La presencia de oxígeno reduce la formación de compuestos aromáticos tales como fenol y productos secundarios tales como propanaldehído y acetona o a partir de hidroxipropanona.
- En el proceso de la presente invención, el gas reactivo también puede contener gas tal como nitrógeno, argón, dióxido de carbono, dióxido de azufre.
- 25 El proceso de acuerdo con la presente invención se puede llevar a cabo en presencia de un gas que contiene propileno. De hecho, el proceso de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo de forma ventajosa en presencia de un gas de reacción emitido a partir de una oxidación de propileno a acroleína. Este gas de reacción generalmente es una mezcla de propileno sin reaccionar, propano presente inicialmente en el propileno, gas inerte, vapor de agua, oxígeno, CO, CO<sub>2</sub>, productos secundarios tales como ácido acrílico, ácido o similar.
- 30 De acuerdo con una realización en particular de la presente invención, el proceso se lleva a cabo en un reactor de tipo intercambiador de calor de placa. Este reactor consiste en placas que forman entre sí canales de circulación que pueden contener un catalizador. Esta tecnología tiene muchas ventajas en términos de intercambio de calor, asociados con una alta capacidad de intercambio de calor. De este modo, este tipo de reactor es particularmente adecuado para eliminar el calor fácilmente en el caso de las reacciones exotérmicas, o para el suministro de calor en las fases de puesta en marcha de las reacciones o en el caso de las reacciones endotérmicas. Más particularmente, este reactor hace posible el calentamiento o el enfriamiento del catalizador. El intercambio de calor es particularmente eficaz con la circulación de un fluido intercambiador de calor en el sistema. Las placas se pueden ensamblar en módulos, lo que da mayor flexibilidad, ya sea en lo relativo al tamaño del reactor, su mantenimiento o la sustitución del catalizador. Los sistemas que pueden ser adecuados para el proceso de la presente invención son, por ejemplo, los reactores descritos en el documento EP 995 491 o en el documento EP 1 147 807, cuyo contenido se incorpora por referencia.
- 35 Estos reactores son particularmente adecuados para la conversión catalítica de los medios de reacción, de forma específica los medios de reacción gaseosos, tales como aquellos usados en la presente invención. El intercambiador de calor de placa usado para la preparación de (met)acroleína o de ácido (met)acrílico mediante oxidación catalítica de los precursores C3 ó C4, descritos en el documento US 2005/0020851, también puede ser adecuado para el proceso de acuerdo con la presente invención.
- 40 La acroleína resultante preparada mediante el proceso de acuerdo con la presente invención se puede oxidar adicionalmente para producir ácido acrílico.
- 45 En una realización preferente de acuerdo con la presente invención, un proceso para la preparación de ácido acrílico a partir de glicerol comprende una primera etapa de reacción de deshidratación de glicerol a acroleína, en la que se pone en práctica una etapa intermedia de condensación parcial del agua y de los productos secundarios pesados emitidos a partir de la etapa de deshidratación. De hecho, la presencia de agua en el reactor de deshidratación sirve para provocar la reacción de deshidratación de glicerol en fase gaseosa limitando la desactivación del catalizador para la deshidratación. Este proceso para sintetizar ácido acrílico a partir de glicerol puede superar los
- 50



inconvenientes de los métodos anteriores, mientras que permite el uso de soluciones acuosas diluidas de glicerol que potencian la reacción de deshidratación a la vez que son económicos. La solución proporcionada mediante la presente invención constituye una optimización entre la cantidad de agua suministrada al reactor de deshidratación de la primera etapa y la cantidad de agua introducida en el reactor de oxidación de la segunda etapa. La solución  
5  
consiste, por un lado, en condensar al menos parcialmente el agua presente en la corriente que se emite a partir de la reacción de deshidratación de la solución acuosa de glicerol, para evitar que el catalizador de la segunda etapa se desactive demasiado rápidamente y, por otro, lado para evitar que la solución de ácido acrílico producida sea demasiado diluida.

De forma más precisa, la presente invención se refiere a un método para la preparación de ácido acrílico a partir de una solución acuosa de glicerol, que comprende una primera etapa de deshidratación del glicerol a acroleína, llevada a cabo en fase gaseosa en presencia de un catalizador y a una presión de entre 0,1 y 1 MPa, y una segunda etapa de oxidación de la acroleína a ácido acrílico, en la que se pone en práctica una etapa intermedia, que consiste en la condensación al menos parcialmente del agua y de los productos secundarios pesados presentes en la corriente que se emiten desde la primera etapa de deshidratación. La expresión condensación al menos  
10  
parcialmente significa que se elimina del 20% al 95%, preferentemente del 40% al 90%, del agua presente en la corriente emitida desde la primera etapa en la etapa intermedia antes de su envío al reactor de la segunda etapa.

El proceso de acuerdo con la presente invención se puede usar de forma ventajosa en la continuación de la segunda etapa de amoxidación de la acroleína a acrilonitrilo, de forma que la acroleína resultante preparada mediante la presente invención se utiliza de forma eficaz.

Ahora, la presente invención se explicará en detalle con ejemplos ilustrativos de referencia pero la presente invención no se debería limitar a aquéllos que se describen en los siguientes ejemplos. En los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, % significa % molar.

#### Ejemplo 1

Se preparó la sal de cesio del ácido tungstofosfórico (CsPW) de acuerdo con el documento JP-A1-4-139149. De forma específica, se disolvieron 50 g de ácido tungstofosfórico ( $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ ,  $n =$  aproximadamente 30, un producto de Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd) en 20 ml de agua pura para obtener una solución acuosa de ácido tungstofosfórico. En un vaso de precipitados distinto, se disolvieron 7,19 g de nitrato de cesio ( $CsNO_3$ , Kishida Chemical Co., Ltd) en 60 ml de agua para obtener una solución acuosa de nitrato de cesio. La solución acuosa de nitrato de cesio se añadió gota a gota con agitación por medio de una bureta a la solución acuosa de ácido tungstofosfórico. Se generó una suspensión de color blanco con cada goteo.  
25  
30

La suspensión resultante se trató en un evaporador rotatorio a vacío a 60 °C para obtener un polvo de color blanco. Este polvo después se secó a 150 °C durante 6 horas en un horno a presión ambiental. Después, el polvo resultante se quemó en aire a 250 °C durante 3 horas usando un horno de mufla para obtener un catalizador (CsPW) de la sal de cesio del ácido tungstofosfórico con una composición (proporciones de los materiales; en lo sucesivo en el presente documento, composición tiene el mismo significado):  $H_{0,5}Cs_{2,5}PW_{12}O_{40}$ .  
35

El catalizador se evaluó en un reactor de lecho fijo que funcionaba a presión ambiental en un lecho fijo. De forma específica, el polvo de catalizador resultante se compactó y después se trituró. Las partículas trituradas se pasaron a través de tamices para obtener partículas con un tamaño de partícula de malla de 9 a 12. Se compactaron 0,01 l de los gránulos o de las partículas de catalizador en un tubo de reacción SUS (diámetro de 10 mm).

Se suministró una solución acuosa de glicerina (una concentración de un 20 % en peso) a un evaporador a un caudal de 21 g/h mediante una bomba de forma que la glicerina se gasificó a 300 °C. La glicerina resultante se pasó a través del lecho fijo del catalizador junto con aire. El lecho fijo del catalizador se calentó a una temperatura de 260 °C a 350 °C. El gas de suministro tenía la composición siguiente en % en mol: glicerina: oxígeno: nitrógeno: agua = 4,2: 2,2: 8,1: 85,5. GHSV fue 2445  $h^{-1}$ .  
40

Los productos se condensaron en un condensador y se analizaron de forma cuantitativa mediante un cromatógrafo de gas (producto de GL Science, GC-4000, columna DB-WAX). Las proporciones de los productos se corrigieron en los factores a partir de los resultados del cromatógrafo de gas para determinar las cantidades absolutas de los productos para calcular la conversión (%) de material (la conversión de la glicerina), la selectividad de la sustancia diana (la selectividad de la acroleína) y el rendimiento de la sustancia diana (el rendimiento de la acroleína) a partir de una cantidad de suministro de glicerina, una cantidad de la glicerina restante y las cantidades de los productos mediante las siguientes ecuaciones:  
45  
50

**La conversión (%) del material =  $100 \cdot (\text{un número de moles del material que ha reaccionado} / \text{un número de moles del material suministrado})$**

**La selectividad (%) de la sustancia objetivo =  $100 \cdot (\text{un número de moles de la sustancia diana obtenida} / \text{un número de moles del material que ha reaccionado})$**

**El rendimiento (%) de la sustancia objetivo =  $100 \cdot (\text{un número de moles sustancia diana obtenida} / \text{un número de moles del material suministrado})$**

El resultado se muestra en la Tabla 1.

#### **Ejemplo 2**

- 5 El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió excepto en que se usaron 5,44 g de nitrato de rubidio ( $\text{RbNO}_3$ ) (Mitsuwa Chemicals Co., Ltd) en lugar de nitrato de cesio ( $\text{CsNO}_3$ ) para preparar un catalizador de sal de rubidio del ácido tungstofosfórico ( $\text{RbPW}$ ) con una composición:  $\text{H}_{0,5}\text{Rb}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

#### **Ejemplo 3**

- 10 El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió excepto en que se usaron 3,22 g de dihidrato de cloruro cálcico ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd) en lugar de nitrato de cesio ( $\text{CsNO}_3$ ) para preparar un catalizador de sal cálcica del ácido tungstofosfórico ( $\text{CaPW}$ ) con una composición:  $\text{Ca}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

#### **Ejemplo 4**

- 15 El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió excepto en que se usaron 5,96 g de nonahidrato de nitrato férrico (III) ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (Nihon Kagaku Sangyo Co., Ltd) en lugar de nitrato de cesio ( $\text{CsNO}_3$ ) para preparar la sal de hierro del ácido tungstofosfórico, un catalizador ( $\text{FePW}$ ) de sal cálcica del ácido tungstofosfórico con una composición:  $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ .

La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

#### **Ejemplo 5**

- 20 El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió excepto en que se usaron 3,57 g de octahidrato de oxicluro de zirconio ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd) en lugar de nitrato de cesio ( $\text{CsNO}_3$ ) preparar sal de zirconio del ácido tungstofosfórico ( $\text{ZrPW}$ ) con una composición:  $\text{Zr}_{0,75}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

#### **Ejemplo 6**

- 25 El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió excepto en que se usaron 6,34 g de nitrato de lantano ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd) en lugar de nitrato de cesio ( $\text{CsNO}_3$ ) preparar sal de lantano del ácido tungstofosfórico ( $\text{LaPW}$ ) con una composición:  $\text{LaPW}_{12}\text{O}_{40}$ .

La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

#### **Ejemplo 7**

- 30 El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió excepto en que se usaron 3,53 g de cloruro de hafnio ( $\text{HfCl}_4$ ) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd) en lugar de nitrato de cesio ( $\text{CsNO}_3$ ) para preparar sal de hafnio del ácido tungstofosfórico ( $\text{HfPW}$ ) con una composición:  $\text{Hf}_{0,75}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

**Ejemplo 8**

- 5 La sal de bismuto del ácido tungstofosfórico (BiPW) se preparó de acuerdo con el documento JP-A1-4-139149 y con el documento JP-A1-2006-110539. De forma específica, se disolvieron 50 g de ácido tungstofosfórico ( $H_3[PW_{12}O_{40}]nH_2O$ ,  $n =$  aproximadamente 30, producto de Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd) en 20 ml de agua pura para obtener una solución acuosa de ácido tungstofosfórico. En un vaso de precipitados distinto, se añadieron 28,3 ml de una solución acuosa de ácido nítrico al 60% y 117,6 ml de agua a 7,09 g de nitrato de bismuto  $Bi(NO_3)_3$ , Kishida Chemical Co., Ltd). La solución acuosa resultante de nitrato de bismuto se añadió gota a gota con agitación mediante una bureta a la solución acuosa de ácido tungstofosfórico. Se generó una suspensión de color amarillo blanquecino con cada goteo.
- 10 La suspensión resultante se secó mediante un evaporador rotatorio a vacío a 60 °C para obtener un polvo de color blanco. Este polvo después se secó a 150 °C durante 6 horas en un horno a presión ambiental. Después, el polvo resultante se quemó en aire a 250 °C durante 3 horas usando un horno de mufla para obtener un catalizador de sal de bismuto del ácido tungstofosfórico (BiPW) con una composición:  $BiPW_{12}O_{40}$ .

**Ejemplo 9**

- 15 En la preparación de la sal de cesio del heteropoliácido del Ejemplo 1, se usó ácido tungstosilícico en lugar de ácido tungstofosfórico para preparar la sal de cesio del ácido tungstosilícico ( $CsSiW$ ).
- 20 De forma específica, se disolvieron 50 g de ácido tungstosilícico (producto de Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd) en 20 ml de agua pura para obtener una solución acuosa de ácido tungstosilícico. En un vaso de precipitados distinto, se disolvieron 7,43 g de nitrato de cesio ( $CsNO_3$ , Kishida Chemical Co., Ltd) en 60 ml de agua para obtener una solución acuosa de nitrato de cesio. La solución acuosa de nitrato de cesio se añadió gota a gota con agitación por medio de una bureta a la solución acuosa de ácido tungstosilícico. Se generó una suspensión de color blanco con cada goteo.
- 25 La suspensión resultante se trató en un evaporador rotatorio a vacío a 60 °C para obtener un polvo de color blanco. Este polvo se secó después a 150 °C durante 6 horas en un horno a presión ambiental. Después, el polvo resultante se quemó en aire a 250 °C durante 3 horas usando un horno de mufla para obtener la sal de cesio del ácido tungstosilícico ( $CsSiW$ ) con una composición:  $H_{1,5}Cs_{2,5}SiW_{12}O_{40}$ .

La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

**Ejemplos Comparativos 1 a 3**

Para comparar con las sales de heteropoliácido, se usó y se evaluó el heteropoliácido solo.

- 30 En los Ejemplos Comparativos 1 a 3, se usaron como heteropoliácido, ácido tungstofosfórico ( $H_3[PW_{12}O_{40}]nH_2O$ ,  $n =$  aproximadamente 30), ácido tungstosilícico ( $H_3[SiW_{12}O_{40}]nH_2O$ ,  $n =$  aproximadamente 24) y ácido fosfomolibdico ( $H_3[PMo_{12}O_{40}]nH_2O$ ,  $n =$  aproximadamente 30, productos de Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd) y se quemaron a 250 °C en aire durante 3 horas en horno de mufla.

La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

Tabla 1

	Catalizador	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de glicerina (%)	Rendimiento de acroleína (%)
Ejemplo 1	CsPW	260	100	92,9
2	RbPW	280	100	91,2
3	CaPW	350	78,6	49,8
4	FePW	300	99,0	70,9
5	ZrPW	350	82,5	60,6
6	LaPW	300	95,0	65,6
7	HfPW	350	84,6	62,1

35

(continuación)

	Catalizador	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de glicerina (%)	Rendimiento de acroleína (%)
8	BiPW	320	85,7	60,9
9	CsSiW	280	100	93,1
Ejemplo Comparativo 1	PW	320	74,0	54,8
2	SiW	350	73,4	50,2
3	PMo	260	91,3	16,3

**Ejemplo 10**

5 El siguiente ejemplo se hizo para mostrar que la acroleína se puede producir sin la adición de oxígeno mediante el proceso de acuerdo con la presente invención.

10 En el ejemplo, se usó un reactor tubular que consta de un tubo de 85 cm de largo y con un diámetro interior de 6 mm para llevar a cabo la reacción de deshidratación de glicerol en fase gaseosa a presión atmosférica. Este reactor se coloca en una cámara calentada mantenida a la temperatura de reacción, que es de 30 °C. El catalizador se molió y se microgranuló para obtener partículas de 0,5 a 1,0 mm. Se cargan 10 ml de catalizador en el reactor para formar un lecho catalítico de 35 cm de largo. Este lecho se mantuvo a la temperatura de reacción durante 5 a 10 minutos antes de la introducción de los reactivos. Se suministró al reactor una solución acuosa que contenía un 20% en peso de glicerol con un caudal medio de suministro de 12 ml/h. La solución acuosa de glicerol se vaporizó en la cámara caliente, y después se pasa sobre el catalizador. El tiempo de contacto calculado fue de aproximadamente 2,9 seg. La duración de un ensayo de catalizador fue de aproximadamente 7 horas, lo que corresponde a aproximadamente 80 ml de solución acuosa de glicerol pasada sobre el catalizador. Después de la reacción, los productos se condensan en una trampa refrigerada con hielo triturado. Las muestras de los efluentes se recogieron periódicamente. Para cada toma de muestras, el flujo se interrumpió y se pasó un flujo suave de nitrógeno a través del reactor para purgarlo. Se sustituyó después la trampa en la salida del reactor, el flujo de nitrógeno se detuvo y el reactor retornó en un flujo de reactivo. El ensayo continuó hasta que se observó una desactivación apreciable del catalizador.

15 Para cada experimento, se midió la masa total de los productos que entraban y salían, lo que permitió la determinación de un balance de masa. Del mismo modo, los productos formados se analizaron por cromatografía. Se llevaron a cabo dos tipos de análisis:

- 25 - un análisis por cromatografía en una columna de capilaridad (columna FFAP 2 m \* 3 mm) en un cromatógrafo Carlo Erba equipado con un detector TCD. El análisis cuantitativo se llevó a cabo con un patrón externo (2-butanona);
- un análisis por cromatografía en una columna de capilaridad (columna FFAP 50 m \* 0,25 mm) en un cromatógrafo HP6890 equipado con un detector FID con las mismas muestras almacenadas a -15 °C.

30 El primer método fue particularmente adecuado para el análisis rápido de los productos, y en especial para el rendimiento de la acroleína. El segundo método se usó para tener un análisis más preciso de todos los productos secundarios de la reacción. Además, los análisis por GC-MS o por cromatografía después de la siliación se llevaron a cabo para confirmar estos resultados.

Los productos cuantificados de este modo fueron el glicerol sin reaccionar, la acroleína formada y los productos secundarios tales como hidroxipropanona, acetaldehído, propanalaldehído, acetona y fenol.

35 En el ejemplo, se definieron la conversión del glicerol, la selectividad de la acroleína y los rendimientos de los diversos productos como sigue:

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

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

**selectividad de la acroleína (%) = 100 \* número de moles producidos  
de acroleína/número de moles que reaccionan de glicerol.**

El rendimiento de acetona o de hidroxipropanona se calculó en cuanto al rendimiento de la acroleína:

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

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

Todos los resultados se expresaron como porcentajes molares con relación al glicerol introducido.

- 5 El catalizador usado fue la sal de cesio del ácido fosfotúngstico  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  disponible en el mercado (un producto de Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd). Se cargaron en el reactor 10 ml (25,34g) de catalizador. Los resultados se resumen en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Glicerol acumulativo introducido (g)	8	16	24	31	41
Conversión de glicerol	83	56	49	42	57
Rendimiento de la acroleína	39,4	39,5	32,3	27,8	37,8
Selectividad de la acroleína	47	70	66	66	66
Rendimiento de la hidroxipropanona	2,4	3,9	2,3	2,0	4,6
Rendimiento del acetaldehído	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3
Rendimiento del propanaldehído	3,2	2,1	0,4	1,0	3,5
Rendimiento de la acetona	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Rendimiento del fenol	0,2	0,0	0,0	0,8	0,0
Balance de materia (masa recogida/masa introducida)	98,8	99,4	98,8	99,3	99,0
Balance del producto cuantificado (productos ensayados / glicerol introducido)	62,0	89,4	86,3	89,2	88,8

- 10 El proceso de acuerdo con la presente invención en el que la glicerina se deshidrata catalíticamente para preparar acroleína y ácido acrílico es muy ventajoso para usos industriales, porque la acroleína y el ácido acrílico se pueden producir con un rendimiento superior y con una eficacia más alta. De hecho, la resistencia al agua se mejora notablemente y la desactivación del catalizador se puede suprimir eficazmente mediante el uso de la sal de heteropoliácido de acuerdo con la presente invención. Por el contrario, en el caso del catalizador convencional de heteropoliácidos, el deterioro o la desactivación de los catalizadores es grave en una reacción de deshidratación de glicerina en una fase gaseosa que se lleva a cabo en presencia de una cantidad en exceso de agua, tal como una
- 15 reacción que usa una solución acuosa de glicerina a menor concentración como material, o en una fase líquida en la que se usa agua o un alcohol inferior como medio de reacción. Aún más, debido a la mejora en la resistencia al agua, también se puede resolver un problema de corrosión de los reactores que se observó cuando se usó catalizador ácido.

**Ejemplo 11**

Se quemó polvo de sal de cesio del ácido tungstofosfórico ( $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) (un producto de Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd) en aire a 250 °C durante 3 horas usando un horno de mufla para obtener un catalizador.

5 El catalizador se evaluó en un reactor de lecho fijo que funcionaba a presión ambiental en un lecho fijo. De forma específica, el polvo de catalizador resultante se compactó y después se trituró. Las partículas trituradas se pasaron a través de tamices para obtener partículas con un tamaño de partícula de malla de 9 a 12. Se envasaron 0,01 l de los gránulos o de las partículas de catalizador en un tubo de reacción SUS (20 mm de diámetro).

10 Se suministró una solución acuosa de glicerina (una concentración de un 30 % en peso) a un evaporador a un caudal de 21 g/h mediante una bomba de forma que la glicerina se gasificó a 300 °C. La glicerina resultante se pasó a través del lecho fijo del catalizador junto con aire. El lecho fijo del catalizador se calentó a una temperatura de 260 °C a 350 °C. El gas de suministro tenía la composición siguiente en % en mol: glicerina: oxígeno: nitrógeno: agua = 6,3: 4,0: 14,9: 74,8. GHSV fue 2445  $\text{h}^{-1}$ .

15 Los productos se analizaron y se calcularon la conversión (%) de material (la conversión de glicerina), la conversión de material (glicerina), la selectividad de las sustancias diana (la selectividad de la acroleína y la selectividad del ácido acrílico) y el rendimiento de las sustancias diana (el rendimiento de acroleína y el rendimiento de ácido acrílico) mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. El resultado se muestra en la Tabla 3.

**Ejemplo 12**

20 Se añadieron 50 g de sal de cesio del ácido tungstofosfórico ( $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) (un producto de Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd) con 80 ml de agua pura. En un vaso de precipitados distinto, se disolvieron 0,008 g de hexahidrato del ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd) en 0,5 ml de agua para obtener una solución que después se añadió gota a gota con agitación a una solución de color blanco de la sal de cesio del ácido tungstofosfórico usando una bureta.

25 La suspensión resultante se trató en un evaporador rotatorio a vacío a 60 °C para obtener un polvo de color blanco. Este polvo se secó después a 150 °C durante 6 horas en un horno a presión ambiental. Después, el polvo resultante se quemó en aire a 250 °C durante 3 horas usando un horno de mufla para obtener un catalizador (Pt-CsPW) de platino-sal de cesio del ácido tungstofosfórico añadida con la composición siguiente:  $\text{Pr}_{0,001}\text{H}_{0,5}\text{Cs}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 11. El resultado se muestra en la Tabla 3.

**Ejemplo 13**

30 El procedimiento del Ejemplo 12 se repitió excepto en que se usaron 0,492 g de nonahidrato de nitrato de hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (NIHON KAGAKU SANGYO CO., LTD.) en lugar de hexahidrato del ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para preparar un catalizador de hierro-sal añadida del ácido tungstofosfórico (Fe-CsPW) con la composición:  $\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{Cs}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

35 La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 11. El resultado se muestra en la Tabla 3.

**Ejemplo 14**

40 El procedimiento del Ejemplo 12 se repitió excepto en que se usaron 0,488 g de nonahidrato de nitrato de cromo ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd) en lugar de hexahidrato del ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para preparar un catalizador de hierro-sal añadida del ácido tungstofosfórico (Cr-CsPW) con la composición:  $\text{Cr}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{Cs}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 11. El resultado se muestra en la Tabla 3.

**Ejemplo 15**

45 El procedimiento del Ejemplo 12 se repitió excepto en que se usaron 0,095 g de nitrato amónico ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd) en lugar de hexahidrato del ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para preparar un catalizador de amonio-sal añadida del ácido tungstofosfórico ( $\text{NH}_4$ -CsPW) con una composición:  $\text{NH}_{40,08}\text{H}_{0,42}\text{Cs}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 11. El resultado se muestra en la Tabla 3.

#### Ejemplo 16

- 5 El procedimiento del Ejemplo 12 se repitió excepto en que se usaron 0,182 g de nitrato de rubidio ( $\text{RbNO}_3$ ) (Mitsuwa Chemical Co, Ltd) en lugar de hexahidrato del ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para preparar un catalizador de rubidio-sal añadida del ácido tungstofosfórico ( $\text{Rb-CSPW}$ ) con una composición:  $\text{Rb}_{0,08}\text{H}_{0,42}\text{Cs}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 11. El resultado se muestra en la Tabla 3.

#### Ejemplo 17

- 10 El procedimiento del Ejemplo 12 se repitió excepto en que se usaron 1,751g de ácido telúrico (VI) ( $\text{H}_6\text{TeO}_3$ ) (Shinko Chemical Co., Ltd.) en lugar de hexahidrato del ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para preparar un catalizador de teluro-sal añadida del ácido tungstofosfórico ( $\text{Te-CSPW}$ ) con una composición:  $\text{Te}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{Cs}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 11. El resultado se muestra en la Tabla 3.

- 15 **Ejemplo 18**

El procedimiento del Ejemplo 12 se repitió excepto en que se usaron 0,125 g de nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) (Sigma Aldrich) en lugar de hexahidrato del ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para preparar un catalizador de potasio-sal añadida del ácido tungstofosfórico ( $\text{K-CSPW}$ ) con una composición:  $\text{Z}_{0,08}\text{H}_{0,42}\text{Cs}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

- 20 La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 11. El resultado se muestra en la Tabla 3.

#### Ejemplo 19

El procedimiento del Ejemplo 12 se repitió excepto en que se usaron 0,327 g de perrenato amónico ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ) (Mitsuwa Chemical Co, Ltd) en lugar de hexahidrato del ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para preparar un catalizador de renio-sal añadida del ácido tungstofosfórico ( $\text{Re-CSPW}$ ) con una composición:  $\text{Re}_{0,08}\text{H}_{0,5}\text{Cs}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

- 25 La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 11. El resultado se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3

	Catalizador	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de glicerina (%)	Rendimiento de la acroleína (%)	Rendimiento del ácido acrílico (%)
Ejemplo 11	CsPW	280	99,4	84,2	1,0
12	Pt-CsPW	260	100	74,0	4,6
13	Fe-CsPW	300	100	65,8	11,7
14	Cr-CsPW	300	100	61,4	15,2
15	$\text{NH}_4$ -CsPW	280	99,8	82,9	1,1
16	Rb-CsPW	280	99,9	83,2	1,0
17	Te-CsPW	280	100	47,7	23,4
18	K-CsPW	280	99,9	87,1	1,1
19	Re-CsPW	280	100	86,2	1,1

Después, los experimentos se llevaron a cabo soportando el tungstofosfato de cesio sobre niobia (óxido de niobio). Un grado de soporte fue de un 30% en peso. El grado de soporte se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{El grado de soporte (\% en peso)} = 100 * (\text{peso de tungstofosfato de cesio}) / (\text{peso de tungstofosfato de cesio} + \text{peso del soporte})$$

**Ejemplo 20**

- 5 Se añadieron 15 g de sal de cesio del ácido tungstofosfórico ( $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) (un producto de Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd) con 250 ml de agua pura y se agitó. En la solución resultante de color blanco de tungstofosfato de cesio, se añadieron 35 g de soporte de niobia (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.) y se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. La suspensión resultante se secó en un evaporador rotatorio a vacío a 60 °C para obtener un polvo de color blanco. Este polvo se secó después a 150 °C durante 6 horas en un horno a presión ambiental. Después, el polvo resultante se quemó en aire a 250 °C durante 3 horas usando un horno de mufla.
- 10 La reacción y la evaluación se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 11. El resultado se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4

	Vehículo	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de glicerina (%)	Rendimiento de la acroleína (%)	Rendimiento del ácido acrílico (%)
Ejemplo 20	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	300	99,7	84,4	0,6

A partir de la comparación entre los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos, se observa lo siguiente:

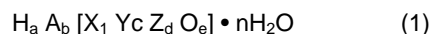
- 15 (1) En la producción de acroleína mediante la reacción de deshidratación de glicerina, el rendimiento de acroleína se puede aumentar de forma considerable tal como en más de un 90%, usando el catalizador de acuerdo con la presente invención, en particular, los compuestos catalizadores en los que el protón en el heteropoliácido tal como PW y SiW se sustituye al menos parcialmente por un metal alcalino, tal como Cs o Rb.
- 20 (2) Cuando se usó el heteropoliácido sólo (lo que está fuera de la presente invención), el rendimiento de acroleína es tan pobre como inferior a un 55% incluso en el rendimiento más alto de la acroleína para PW (ácido tungstofosfórico).
- (3) La conversión de glicerina y el rendimiento de acroleína se incrementan adicionalmente mediante la adición de al menos un elemento que pertenece del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos, en particular, las sales de K, Re al compuesto del catión intercambiado.
- 25 (4) La conversión de glicerina y el rendimiento de ácido acrílico se incrementan adicionalmente mediante la adición de al menos un elemento que pertenece del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos, en particular, las sales de Pt, Fe, Cr y Te.
- (5) El catalizador soportado en el que el compuesto de catión intercambiado se soporta sobre un vehículo tal como niobia muestra una conversión similar de glicerina y un rendimiento similar de acroleína incluso si el compuesto de catión intercambiado se somete varias veces a condiciones más severas.



## REIVINDICACIONES

5 1. Proceso para la preparación de acroleína mediante la deshidratación de glicerina, **caracterizado por que** dicha deshidratación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende principalmente al menos un compuesto en el que se intercambian los protones de un heteropoliácido al menos parcialmente con al menos un catión seleccionado entre los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto se representa mediante la fórmula general (1):



en la que

10 H es hidrógeno,

A es al menos un catión seleccionado entre los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos

excepto hidrógeno,

X es P o Si,

15 Y es al menos un elemento seleccionado del grupo que comprende W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn y Pb,

Z es al menos un elemento seleccionado del grupo que comprende W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn y Pb,

estando a, b, c y d en los siguientes intervalos:

$$0 \leq a < 9,$$

$$0 < b \leq 9,$$

$$0 < c \leq 12,$$

20  $0 \leq d < 12,$

e es un número determinado por el número de oxidación de los elementos y n es cualquier número positivo que incluye 0.

3. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en el que el catión es al menos un catión de metal alcalino.

4. El proceso de la reivindicación 3, en el que dicho metal alcalino es cesio.

25 5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho compuesto contiene al menos un elemento seleccionado del grupo que comprende W, Mo y V.

6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho compuesto contiene adicionalmente otro elemento seleccionado entre los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos.

30 7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho compuesto se soporta sobre un vehículo.

8. El proceso de la reivindicación 7, en el que dicho vehículo comprende titania, sílice, zirconia, niobia, magnesia, ceria, alúmina o sílice-alúmina.

35 9. El proceso una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho catalizador se prepara mediante las etapas de adición de una solución de al menos un metal seleccionado entre los elementos que pertenecen del Grupo 1 al Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos o de onio a una solución de heteropoliácido, y de quemado de la mezcla sólida resultante.

10. El proceso de la reivindicación 9, en el que la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera de aire, gas inerte o

una mezcla de oxígeno y gas inerte.

11. El proceso de la reivindicación 9 ó 10, en el que la calcinación se lleva a cabo a una temperatura de 150 a 900 °C durante 0,5 a 10 horas.

5 12. Proceso para la preparación de ácido acrílico a partir de glicerol que comprende una primera etapa de reacción de deshidratación de glicerol a acroleína de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y una etapa de oxidación de acroleína a ácido acrílico.

13. Uso del catalizador definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en la preparación de acroleína o de ácido acrílico mediante la deshidratación de glicerina.