

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 938**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 21/16</b>	(2006.01)	<b>B01J 21/20</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/30</b>	(2006.01)		
<b>B01J 23/652</b>	(2006.01)		
<b>B01J 23/888</b>	(2006.01)		
<b>B01J 29/076</b>	(2006.01)		
<b>B01J 35/00</b>	(2006.01)		
<b>C07C 45/52</b>	(2006.01)		
<b>C07C 319/14</b>	(2006.01)		
<b>B01J 37/04</b>	(2006.01)		
<b>B01J 23/90</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2007 PCT/EP2007/064060**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2008 WO08092533**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2007 E 07857691 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2114561**

54 Título: **Procedimiento para la deshidratación de glicerina en presencia de catalizadores que contienen compuestos de wolframio**

30 Prioridad:

**29.01.2007 DE 102007004351**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.05.2017**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**REDLINGSHÖFER, HUBERT;  
WECKBECKER, CHRISTOPH;  
HUTHMACHER, KLAUS y  
DÖRFLEIN, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 611 938 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la deshidratación de glicerina en presencia de catalizadores que contienen compuestos de wolframio

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de acroleína a partir de glicerina bajo empleo de un catalizador ácido, que presenta compuestos que contienen wolframio y al menos un promotor adicional.

10 Acroleína es un producto intermedio importante y de gran significado económico para la síntesis de ácido acrílico, D,L-metionina y el hidroxí-análogo de metionina ácido 2-hidroxí-4-metiltiobutírico (MHA). Metionina es un aminoácido esencial que se emplea, entre otras cosas, como complemento en piensos. Los aditivos para piensos que mejoran su poder nutritivo son actualmente un componente imprescindible de la alimentación animal. Éstos sirven para la mejor utilización de la oferta de nutrientes, estimulan el crecimiento y favorecen la formación de albúmina. Uno de los aditivos más importantes de este grupo es el aminoácido esencial metionina, que adopta un lugar destacado como aditivo a piensos en la cría de aves. No obstante, en este campo también tienen un significado considerable los denominados sustitutos de metionina, como el hidroxí-análogo de metionina (abreviado MHA), ya que presentan propiedades estimulantes del crecimiento similares a las del aminoácido conocido a tal efecto. Ácido acrílico es un producto de partida importante para la obtención de polímeros, que se emplean, por ejemplo, como superabsorbente debido a su poder de absorción de agua.

20 Según el estado de la técnica, la síntesis de acroleína se efectúa mediante oxidación selectiva de propeno en catalizadores de óxido mixto catalizada por vía heterogénea. El documento EP 417723 describe la síntesis de catalizadores complejos de óxido mixto multimetálico a temperaturas de 300 a 380°C y presiones de 1,4 a 2,2 bar. En Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 1999, se describe el procedimiento total, incluyendo elaboración, en el que se separan varios productos secundarios. Una vez la mezcla de eductos, constituida por propeno, aire y agua, se hizo reaccionar en el catalizador al menos parcialmente, se efectúa primeramente la extinción para la separación de productos secundarios de peso molecular elevado, como polímeros, ácido acrílico y ácido acético. En el absorbedor subsiguiente se lava acroleína. Tras la desorción para la recuperación del material de absorción, la acroleína cruda obtenida se purifica en varias etapas mediante destilación.

30 Es sabido que se puede deshidratar glicerina en presencia de sustancias ácidas para dar diversos productos. Según Organic Synthesis I, 15-18 (1964), mediante tratamiento de una mezcla de hidrogenosulfato potásico pulverulento, sulfato potásico y glicerina a 190 hasta 200°C, se obtiene acroleína en un rendimiento entre un 33 y un 48 %. No obstante, debido a los bajos rendimientos y a las elevadas cargas de sales, este procedimiento no es apropiado para la escala técnica.

En el ámbito de las investigaciones de sustancias modelo de aceites de pirólisis de biomasa, también se investigó el tratamiento catalítico de glicerina en zeolitas H-ZSM5 a 350 hasta 500°C – véase Dao, Le H. et al. ACS Symp. Ser.: 376 (Pyrolysis Oils Biomass) 328-341 (1988). Se forman hidrocarburos solo en rendimientos reducidos.

35 En los documentos EP 0598229, US 5387720 se describe además la reacción catalizada por ácido de glicerina para dar acroleína en la fase gaseosa y en la fase líquida. En ésta, solo la intensidad de ácido (función de ácido de Hammet) determina la aptitud como catalizador. El documento DE 42 38 492 se refiere a la síntesis de 1,2 y 1,3 propanodiol mediante deshidratación de glicerina con rendimientos elevados.

Por el documento WO 2006/087083 es conocido un procedimiento para la obtención de acroleína a partir de glicerina en catalizadores ácidos, en el que se añade oxígeno a la mezcla de reacción.

40 Se describe un procedimiento similar en el documento WO 2006/087084. Los catalizadores descritos en el mismo presentan una acidez de Hammett  $H_0$  en el intervalo de -9 a -18.

45 Catalizadores apropiados para la deshidratación de glicerina son catalizadores de cuerpo sólido que contienen compuestos de wolframio con una acidez de Hammett  $H_0$  de  $< +2$ , que contienen uno o varios promotores, seleccionados a partir del grupo de elementos que contiene, en especial constituido por oro, plata, cobre, platino, rodio, paladio, rutenio, samario, cerio, itrio, escandio, lantano, cinc, magnesio, hierro, cobalto o níquel, o sus mezclas. Como promotor son también apropiadas especialmente zeolitas ácidas o montmorillonita, que se presentan, en caso dado, respectivamente en una cantidad de un 0,1 a un 30 % en peso, en especial un 5 a un 25 % en peso, referido al catalizador, adicionalmente a los promotores citados con anterioridad o por separado.

50 En dependencia de su potencial normal se pueden presentar algunos de los citados elementos también en forma metálica sobre el catalizador.

Son preferentes catalizadores que presentan una acidez de Hammett  $H_0$  de  $< +2$  a  $-20$ .

Se descubrió que la presencia de centros ácidos de Brønsted en la superficie del catalizador no es suficiente para obtener un buen rendimiento en acroleína. Adicionalmente se descubrió que la presencia de compuestos de wolframio y su combinación con centros ácidos mejora el rendimiento.

5 Los catalizadores de cuerpo sólido que contienen óxido de wolframio y paladio son conocidos por la solicitud de patente europea sin examinar 1 402 947 A1 y la patente US 4,508,918. Además, la patente US 5,382,731 da a conocer un catalizador de cuerpo sólido basado en óxido de wolframio, que contiene también platino adicionalmente a wolframio. Sin embargo, estos documentos no se refieren a la deshidratación de glicerina para dar acroleína. El documento EP 1 402 947 A1 y el documento US 5,382,731 se refieren más bien a la isomerización de parafina, y el documento US 4,508,918 se refiere a la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos para dar derivados de ciclohexano.

10 La aptitud de catalizadores de cuerpo sólido, que se obtienen mediante impregnación de partículas de sílice de diferente tamaño de poro con ácido siliciowolfrámico, en la deshidratación de glicerina para dar acroleína se da a conocer en Tsukuda et al. ("Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropolyacids", Catalysis Communication 2007, 8, 1349-1353).

Ya que la glicerina constituye una molécula reactiva, que tiende a la formación de compuestos de punto de ebullición más elevado, especialmente a temperaturas elevadas, reaccionando entre sí dos o más moléculas de glicerina, el catalizador se coqueifica debido a depósitos de moléculas que contienen carbono sobre la superficie. Esto conduce a la reducción de la actividad.

20 Para la consecución de un rendimiento espacio-tiempo elevado es importante no solo la fortaleza como ácido del catalizador según Hammett, sino también la regenerabilidad y la tendencia a la coquefacción.

La regenerabilidad de catalizadores de cuerpo sólido ácidos se trata en la solicitud paralela EP 07 857 691 (solicitud de patente sin examinar EP 2 114 561 A1). Este documento da a conocer que los catalizadores de cuerpo sólido que contienen wolframio, con una acidez de Hammett  $H_0$  de  $< +2$ , son regenerables si contienen adicionalmente un promotor seleccionado a partir de los compuestos del grupo oro, plata, cobre, vanadio, platino, paladio, rodio, rutenio, samario, cerio, itrio, escandio, lantano, cinc, magnesio, hierro, cobalto o níquel, o sus mezclas, y en caso dado compuestos adicionales de los elementos litio, sodio, potasio o cesio y/o montmorillonita, o zeolitas ácidas. Según la enseñanza de este documento, estos catalizadores se pueden regenerar exponiéndose a una atmósfera reductora u oxidante, si tras empleo en la deshidratación de glicerina para dar acroleína, presentan una actividad y/o selectividad más reducida que antes de su empleo.

Es tarea de la invención poner a disposición un procedimiento para la deshidratación de glicerina, en el que el catalizador presente una baja tendencia a la coquefacción, y sea fácilmente regenerable.

35 Según la invención, este problema se soluciona empleándose catalizadores con paladio como promotor, que acelera la regeneración de los catalizadores. De modo adicional aumentan claramente período de aplicación y rendimiento espacio-tiempo, ya que se elimina sobre todo la desactivación mediante coquefacción en estos catalizadores al menos en su mayor parte, y se aumenta claramente la actividad. Por consiguiente, la conversión de glicerina y el rendimiento para dar acroleína se pueden mantener en un nivel elevado en dependencia del tiempo. Esto es de gran importancia especialmente para una reacción técnica, ya que un cambio de catalizador, y las paradas de la instalación vinculadas al mismo, ocasionarían costes elevados. Además de los grupos ácido de Brønsted, en este caso también los grupos hidroxilo o los centros ácidos de Lewis pueden influir sobre la actividad y la selectividad. Del mismo modo, además de los promotores, la adición de compuestos de uno o varios de los elementos a un catalizador que contiene compuestos de wolframio, seleccionados a partir del grupo que contiene silicio, fósforo, niobio, cinc, estaño, magnesio, aluminio o molibdeno, puede modificar la superficie del catalizador o reducir la concentración de centros activos, de modo que la selectividad se mejora adicionalmente. De este modo se reduce especialmente la formación de productos de punto de ebullición elevada o precursores de coque adsorbidos sólidamente, que se producen a partir de dos o más moléculas de glicerina adsorbidas de manera adyacente, o compuestos intermedios.

45 Por consiguiente, estos compuestos sirven igualmente para la reducción de la concentración de centros activos en la superficie del catalizador, y por consiguiente para el aumento de la distancia entre centros activos adyacentes (aislamiento local). Esto reduce a su vez la probabilidad de que dos moléculas de glicerina, o etapas intermedias reactivas formadas, o bien precursores de coque, reaccionen entre sí en la superficie para dar hidrocarburos superiores.

Como catalizadores de cuerpo sólido son apropiados en especial también los tipos conocidos por el documento US 5,387,720 (EP 0 598 229 A1), si contienen un compuesto de wolframio, y adicionalmente uno o varios de los citados promotores. En este caso se trata de sustancias sólidas, esencialmente insolubles en el medio de reacción, de estructura mono- o polifásica, con un valor  $H_0$  menor que +2, preferentemente menor que -3. El valor  $H_0$  corresponde a la función de ácido según Hammett, y se puede determinar mediante la denominada titración de amina bajo empleo de indicaciones, o mediante adsorción de una base gaseosa – véase *Studies in surface science and catalysis*, Vol. 51, 1989: "New solid acids and bases, their catalytic properties" de K. Tanabe et al. capítulo 2, en especial páginas 5-9. El capítulo 1 (páginas 1-3) del documento citado anteriormente indica numerosos ácidos sólidos, a partir de los cuales el especialista, en caso dado tras determinación del valor  $H_0$ , puede seleccionar el catalizador apropiado para la modificación según la invención. Como base para los catalizadores de deshidratación según la invención son preferentes preferentemente (i) sustancias silicáticas naturales y sintéticas, como especialmente mordenita, zeolitas ácidas y carbón activo; (ii) sustancias soporte revestidas con ácidos inorgánicos mono-, di- o polibásicos, o sales ácidas de ácidos inorgánicos, como sustancias oxídicas o silicáticas, a modo de ejemplo  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ; (iii) óxidos y óxidos mixtos, como por ejemplo  $\gamma-Al_2O_3$  y óxidos mixtos de  $ZnO-Al_2O_3$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $ZrO_2-SiO_2$ ,  $ZrO_2-HfO_2$ , o heteropoliácidos.

Los compuestos apropiados para la puesta a disposición de centros de wolframio activos pueden ser, por ejemplo, wolframato amónico, metawolframato amónico, ácido wolfrámico, ácido wolframiosilícico, ácido wolframiofosfórico o heteropoliácidos con wolframio como componente. Estos compuestos o sus mezclas se emplean entonces directamente como catalizador, o bien como precursores de catalizador. En el caso de empleo de otros elementos se efectúa preferentemente una mezcla previa como polvo, en una disolución o en una fusión. En una forma de realización de la invención, los compuestos catalíticamente activos se unen a un soporte.

Como materiales soporte se pueden emplear, por ejemplo, óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de silicio, dióxido de circonio, carbón activo, o sus mezclas. Los soportes sirven predominantemente para el aumento de la superficie específica o para la fijación de centros activos.

La obtención de catalizadores empleados según la invención se efectúa según procedimientos conocidos por el especialista. Si los componentes activos se aplican sobre un soporte, esto se efectúa preferentemente mediante impregnación del soporte, como por ejemplo mediante el método de humectación incipiente a través de pulverización. Los componentes activos se pueden obtener también mediante precipitación o extracción a partir de una disolución. A continuación se puede efectuar esta conformación del catalizador, en caso dado bajo adición de soportes, agentes adhesivos o agentes porógenos, mediante prensado, extrusión, revestimiento o aglomeración. El catalizador presenta habitualmente un diámetro de partícula entre 0,04 mm y 20 mm, preferentemente entre 0,1 mm y 10 mm, en especial entre 0,5 y 7 mm. Los compuestos activos se pueden aplicar también en forma de una cubierta. Si no se emplea ningún soporte, es preferente una obtención de catalizador mediante extrusión, prensado de comprimidos, o una aglomeración estructural.

Para la deshidratación en la fase gaseosa son especialmente preferentes catalizadores con un valor  $H_0$  entre -3 y -8,2. Los sistemas catalizadores apropiados, que contienen wolframio y como promotor paladio, son, por ejemplo,  $Pd/H_2WO_4$ ,  $Pd/WO_x/ZrO_2$ .

Por lo tanto, es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de acroleína mediante deshidratación de glicerina en presencia de catalizadores de cuerpo sólido que contienen compuestos de wolframio, con una acidez de Hammett  $H_0$  de  $< +2$  a preferentemente -20, que contienen paladio como promotor.

La deshidratación se efectúa preferentemente en ausencia de oxígeno. En una forma de realización, también en presencia de hidrógeno en una cantidad de un 0,1 a un 10 % en volumen, en especial de un 0,5 a un 5 % en volumen.

La deshidratación se lleva a cabo en presencia de los catalizadores descritos anteriormente. Los catalizadores empleados en el procedimiento según la invención presentan preferentemente una acidez de Hammett  $H_0$  de  $< +2$  a -20.

En una forma de realización, en el procedimiento según la invención se emplean catalizadores que contienen como componente que comprende wolframio uno o varios compuestos seleccionados a partir del grupo formado por wolframato amónico, ácido wolframiofosfórico, ácido wolfrámico, ácido wolframiosilícico, óxidos de wolframio o heteropoliácidos con wolframio como componente.

En una forma de realización adicional, en el procedimiento según la invención se emplean catalizadores que contienen compuestos silicáticos u oxídicos naturales o sintéticos.

En otra forma de realización adicional, en el procedimiento según la invención se emplean catalizadores que contienen materiales soporte revestidos con ácidos inorgánicos mono-, di- o polibásicos, o sales de ácidos inorgánicos.

- 5 En una forma de realización complementaria, en el procedimiento según la invención se emplean catalizadores que contienen como materiales soporte óxido de aluminio, dióxido de titanio,  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ , dióxido de silicio, carbón activo, o sus mezclas, u óxidos mixtos.

La concentración de glicerina en la mezcla de reacción se reduce preferentemente mediante el mezclado de compuestos gaseosos apropiados, inertes bajo las condiciones de reacción seleccionadas.

- 10 De este modo se minimizan reacciones secundarias a oligómeros, polímeros y otros compuestos de punto de ebullición elevado. Se emplean disolventes y diluyentes conocidos por el especialista, como por ejemplo agua, nitrógeno, aire, dióxido de carbono, metano y/o hidrógeno, alcoholes, como por ejemplo metanol y etanol, acetona, tolueno o metilisobutilcetona. Son preferentes medios de dilución que se pueden aislar fácilmente de acroleína mediante separación de fases tras la condensación.

- 15 En el procedimiento según la invención se emplea glicerina en una cantidad entre un 1 y un 100 % en peso, preferentemente entre un 1 y un 70 % en peso, y en especial entre un 5 y un 40 % en peso, referido a la cantidad total de mezcla de reacción, estando constituida la cantidad que falta hasta un 100 % por compuestos inertes bajo las condiciones de reacción. Preferentemente se emplea nitrógeno y/o agua como compuesto inerte.

- 20 Una ventaja del procedimiento consiste en que también son utilizables disoluciones de glicerina con un contenido de un 5 a un 40 % en peso. Por consiguiente, las denominadas glicerinas crudas son empleables también para la síntesis de acroleína sin concentración o purificación previa.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo a una temperatura entre 150 y 450°C, preferentemente entre 180 y 350°C, de modo especialmente preferente entre 220 y 320°C. En el procedimiento según la invención, la presión si sitúa además entre 0,1 y 200 bar, preferentemente entre 0,5 y 50 bar, de modo especialmente preferente entre 0,9 y 10 bar.

- 25 El procedimiento se puede llevar a cabo en principio en la fase líquida o en la fase gaseosa. En ambas formas de realización se pueden emplear en principio los mismos catalizadores ácidos de lecho sólido; no obstante, también se ha mostrado que determinados catalizadores son apropiados preferentemente para la deshidratación en la fase gaseosa, y otros preferentemente para la deshidratación en fase líquida.

- 30 La reacción en la fase gaseosa es especialmente preferente, ya que la conversión de glicerina es prácticamente completa (> 95 %), y la mezcla de reacción gaseosa que abandona el catalizador, bajo obtención de una disolución acuosa de acroleína, que contiene adicionalmente productos secundarios formados, se puede condensar o absorber inmediatamente; este condensado se puede elaborar adicionalmente de manera inmediata en muchos casos. La condensación y/o absorción parcial de la mezcla de reacción se puede efectuar en varias etapas. En tanto se desee, a partir de la mezcla de reacción se puede obtener acroleína, en caso dado junto con una parte de agua, mediante  
35 condensación fraccionada, absorción, desorción, y subsiguiente destilación.

En una forma de realización del procedimiento según la invención, la mezcla de reacción se elabora bajo utilización de condensación parcial, absorción, desorción y/o destilación.

Una parte de agua se conduce en circuito, evaporándose y condensándose bajo utilización de la integración de calor. Además se conduce un gas inerte o un agente diluyente en circuito.

- 40 La acroleína formada se separa de la mezcla de reacción por separado, o junto con una parte de agua y cantidades reducidas de productos secundarios, de modo conocido, habitualmente mediante desorción o mediante una rectificación de  $\text{N}_2$  a partir de la mezcla de reacción. La acroleína se puede aislar mediante condensación o un lavado con agua. La mezcla de reacción que contiene glicerina liberada de acroleína se devuelve a la etapa de deshidratación. Una ventaja de la deshidratación en la fase líquida frente a la misma en la fase gaseosa consiste en  
45 el menor gasto de energía, ya que solo se deben evaporar la acroleína separada de la mezcla de reacción, así como una parte de agua que se transforma con la misma.

- La deshidratación en la fase gaseosa se efectúa preferentemente en el intervalo de temperaturas entre 240 y 320°C, la deshidratación en la fase líquida se efectúa preferentemente entre 200 y 300°C. En el caso de deshidratación en fase líquida, la instalación se carga con al menos una presión que es necesaria para el mantenimiento de la fase  
50 líquida.

La deshidratación se efectúa en un reactor de lecho sólido, un reactor de lecho turbulento, en un reactor con un lecho fluidizado circulante, un reactor de lecho móvil, o un reactor con concepto regenerador-elevador (freno). Ésta se puede llevar a cabo continua o discontinuamente.

5 Además es posible, o bien razonable, la combinación de la reacción con una elaboración de eductos, o bien elaboración de productos por medio de una destilación reactiva, ya que las diferencias de punto de ebullición entre glicerina y acroleína son muy elevadas. En este caso, el catalizador se debe ubicar en la cola y/o en la parte de la columna. El catalizador introducido se puede presentar, a modo de ejemplo, en forma de una carga, suspensión, o de un revestimiento. Otra ventaja de la destilación reactiva consiste en que se pueden descargar impurezas de punto de ebullición elevado a partir de glicerina cruda en la cola de la columna, con compuestos de punto de ebullición elevado que se pueden formar como productos secundarios. Acroleína y productos de bajo punto de ebullición se extraen entonces a través de la cabeza.

La acroleína formada se puede separar también de la mezcla de reacción de modo conocido, por separado o junto con una parte de disolvente o diluyente, mediante rectificación, destilación o extracción. La glicerina no transformada se puede devolver entonces a la etapa de reacción.

15 El catalizador empleado según la invención se distingue también por una buena regenerabilidad y una desactivación/coquefacción lenta.

La regeneración se puede efectuar bajo condiciones de hidrogenación. En este caso se elimina parcial o completamente el coque que se ha formado durante la reacción sobre la superficie del catalizador, mediante depósitos de hidrocarburos. En el caso de paladio como promotor, la regeneración se lleva a cabo bajo condiciones hidrogenantes.

20 La regeneración se efectúa por separado temporal o localmente de la reacción de glicerina. En el caso de separación temporal, la alimentación de glicerina en el reactor se detiene, y seguidamente se lleva a cabo la regeneración antes de alimentar la mezcla de eductos. Este proceso se repite entonces periódicamente con la frecuencia deseada. Para la puesta en práctica de este método de regeneración es apropiada la sincronización de 2 o más reactores de lecho sólido, para poder generar una corriente de productos continua. En este caso se regenera uno de los reactores, mientras que al menos uno de los reactores se emplea para la producción de acroleína. Los intervalos de tiempo para la reacción y la regeneración se pueden seleccionar a voluntad en este caso. La producción ininterrumpida de acroleína se efectúa preferentemente dentro de un intervalo de tiempo de 2 a 3000 h, en especial 4 a 400 h, antes de regenerar el reactor en un intervalo de tiempo de 0,5 a 100 h, en especial 1 a 10 h.

30 Si la regeneración se lleva a cabo por separado localmente, el catalizador se mueve de manera continua preferentemente entre 2 reactores. En este caso, en uno de los reactores tiene lugar continuamente la reacción de glicerina para dar acroleína. En el otro reactor se regenera continuamente el catalizador. En este caso, son conceptos de reactor apropiados el reactor de lecho móvil o el concepto regenerador-elevador (freno). El lecho móvil se distingue por un menor rendimiento de catalizador, y un menor desgaste de catalizador, y es preferente en este caso.

35 Entre la regeneración y la reacción es razonable llevar a cabo respectivamente un paso de lavado, preferentemente con nitrógeno. En el caso de regeneración se aplican temperaturas más elevadas, de 100 a 800°C, preferentemente 200 a 700°C, en especial 300 a 550°C. Éstas no deben coincidir con la temperatura del reactor durante la reacción de glicerina. Entonces son necesarios pasos de calentamiento y enfriamiento correspondientes. Para la regeneración del catalizador se aplica una temperatura más elevada que en la reacción. La presión en la regeneración se sitúa preferentemente entre 0 y 50 bar, en especial entre 0 y 3 bar.

40 Para la regeneración del catalizador se emplea hidrógeno. Para evitar temperaturas excesivas elevadas en la zona de catalizador, debida a la eliminación exotérmica de coque, el gas reductor se emplea preferente diluido, para lo cual se emplean, por ejemplo, nitrógeno o vapor de agua. Durante la regeneración del catalizador, la concentración de aditivo se aumenta preferentemente de manera gradual. El catalizador puede diluirse mediante material inerte sólido, o también estar dispuesto en diversas zonas.

45 Las propiedades catalíticas deseadas y/o la función ácida del catalizador, no desaparecen en la regeneración de los catalizadores según la invención, como se observa, por ejemplo, en el caso de catalizadores obtenidos bajo empleo de ácidos clásicos, como ácido fosfórico o ácido clorhídrico, lo que conduce a su vez a la desactivación del catalizador.

50

## Ejemplos

## Ejemplo comparativo 1

5 Se empleó un catalizador según la solicitud de patente DE 4238493: 100 g de soporte de óxido de silicio con un diámetro de aproximadamente 4 mm se mezclaron 1 h con 25 g de un ácido fosfórico al 20 % en peso. En el evaporador rotatorio se extrajo entonces el agua excedente a aproximadamente 70°C. Se cargaron 18 ml de este catalizador en un reactor de lecho sólido con un diámetro de 15 mm. El reactor se calentó entonces a una temperatura de 250°C. Por medio de una bomba se calentaron 12,5 g/h de una disolución acuosa de glicerina al 20 % en peso, y se condujeron los mismos al reactor a través de un evaporador calentado a 260°C. Por medio de cromatografía de gases se analizó la corriente en la salida del reactor. Hasta un tiempo de funcionamiento de 10 aproximadamente 15 h se pudo observar una conversión completa de glicerina en este caso. La selectividad, y por consiguiente el rendimiento, ascendían a un 79 % en este caso. Después de aproximadamente 15 h, el grado de conversión, y por consiguiente el rendimiento, descendieron abruptamente, de modo que después de 23 h se presentaba apenas un grado de conversión de un 20 %. Después de inundar el catalizador durante 5 h a una temperatura de 350°C exclusivamente con una corriente de nitrógeno de 4 NI/h, no se pudo verificar una mejora del 15 rendimiento (regeneración). Después de inundar el catalizador durante 5 h a una temperatura de 350°C exclusivamente con una corriente de aire de 4 NI/h, se pudo determinar incluso una reducción adicional del rendimiento.

## Ejemplo comparativo 2

20 Se repitió el ejemplo comparativo 1, pero se empleó ácido molibdenico prensado en comprimidos como catalizador. A una temperatura de reactor de 250°C se pudo obtener un rendimiento de un 9 % en el intervalo de las primeras 5 h. Se prescindió de una regeneración.

## Ejemplo comparativo 3

25 Se repitió el ejemplo comparativo 1, pero se empleó ácido wolfrámico prensado en comprimidos como catalizador. A una temperatura de reactor de 260°C se pudo obtener un grado de conversión completo y un rendimiento de un 79 % en el intervalo de las primeras 5 h. Dentro de las siguientes horas de funcionamiento, el grado de conversión, y correspondientemente el rendimiento, se redujeron claramente. En el transcurso ulterior se pudo determinar un descenso del rendimiento de aproximadamente un 5 % por 10 h. Después de inundar el catalizador durante 10 h a una temperatura de 350°C exclusivamente con una corriente de hidrógeno de 4 HI/h, se pudo mejorar claramente la actividad del catalizador. Posteriormente, la conversión de glicerina era de nuevo completa al comienzo. En el 30 transcurso ulterior se redujo el grado de conversión y el rendimiento, como se describe antes de la regeneración. Esta sincronización de deshidratación de glicerina y regeneración de catalizador se repitió tres veces en el intervalo de 300 h. Tras extracción del catalizador no regenerado, éste estaba teñido de negro. El contenido en carbono del catalizador ascendía a un 22 % en peso, lo que indica una coquefacción considerable.

## Ejemplo 1

35 Se repitió el ejemplo comparativo 1, pero se empleó ácido wolfrámico prensado en comprimidos como catalizador. Este catalizador se impregnó adicionalmente con un 1 % en peso de Pd. A tal efecto se empleó acetato de Pd por medio de humectación incipiente. A una temperatura de reactor de 260°C se pudo obtener un grado de conversión completo y un rendimiento de un 77 % dentro de las primeras 5 h. Dentro de las siguientes horas de funcionamiento, el grado de conversión, y correspondientemente el rendimiento, se redujeron claramente. Después de inundar el 40 catalizador durante 10 h a una temperatura de 350°C exclusivamente con una corriente de hidrógeno de 4 NI/h, se pudo mejorar claramente la actividad del catalizador. Posteriormente, la conversión de glicerina era de nuevo completa al comienzo. En comparación con el ejemplo 1, el descenso del grado de conversión en la reacción de deshidratación tras la regeneración era claramente más reducido, y el alto nivel del grado de conversión se pudo mantener durante más tiempo.

45

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento para la obtención de acroleína mediante deshidratación de glicerina en presencia de catalizadores de cuerpo sólido que contienen compuestos de wolframio con una acidez de Hammett  $H_0$  de  $< +2$ , que contienen paladio como promotor.
- 5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la deshidratación se efectúa en ausencia de oxígeno.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, en el que se emplean catalizadores que presentan una acidez de Hammett  $H_0$  de  $< +2$  a  $-20$ .
- 10 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, en el que se emplean catalizadores que contienen como componente que comprende wolframio uno o varios compuestos seleccionados a partir del grupo wolframato amónico, ácido wolframiofosfórico, ácido wolfrámico, ácido wolframiosilícico, óxidos de wolframio o heteropoliaácidos con wolframio como componente.
- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, en el que se emplean catalizadores que contienen compuestos silicáticos u oxidicos naturales o sintéticos.
- 15 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, en el que se emplean catalizadores que contienen materiales soporte revestidos con ácidos inorgánicos mono-, di- o polibásicos, o sales de ácidos inorgánicos.
- 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, en el que se emplean catalizadores que contienen como materiales soporte óxido de aluminio, dióxido de titanio,  $Nb_2O_3$ , dióxido de silicio, óxido de circonio, carbón activo, o sus mezclas, u óxidos mixtos.
- 20 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, en el que la deshidratación se efectúa en presencia de hidrógeno.
- 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, en el que se emplea glicerina en una cantidad de un 1 a un 100 %, referido a la cantidad total de mezcla de reacción, estando constituida la cantidad que falta hasta un 100 % por compuestos inertes bajo las condiciones de reacción.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, en los que se emplea nitrógeno y/o agua como compuesto inerte.
- 25 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que éste se efectúa a presiones entre 0,1 y 200 bar, así como a temperaturas entre  $150^{\circ}C$  y  $450^{\circ}C$ .
- 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, en el que la reacción se efectúa en la fase gaseosa.
- 30 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, en el que la regeneración se lleva a cabo en un reactor de lecho sólido, un reactor de lecho turbulento, en un reactor con un lecho fluidizado circulante, un reactor de lecho móvil, o un reactor con concepto regenerador-elevador (freno).
- 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, en el que la mezcla de reacción se elabora bajo utilización de condensación parcial, absorción, desorción y/o destilación.
- 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, en el que una parte del agua se conduce en circuito y se evapora y condensa bajo utilización de la integración de calor.
- 35 16.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 15, en el que se conduce un gas inerte o un agente diluyente en circuito.