

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 604**

51 Int. Cl.:

**C07C 45/52** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2013 PCT/FR2013/052582**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14068241**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2013 E 13801617 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2914569**

54 Título: **Procedimiento de preparación de la acroleína a partir de glicerol**

30 Prioridad:

**30.10.2012 FR 1260358**

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

**29.11.2017**

73 Titular/es:

**ADISSEO FRANCE S.A.S. (33.3%)  
Immeuble Antony Parc II 10, place du Général de  
Gaulle  
92160 Antony, FR;  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (33.3%) y  
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD (33.3%)**

72 Inventor/es:

**ZNAIGUIA, RAJA;  
MILLET, JEAN-MARC;  
LORIDANT, STÉPHANE y  
REY, PATRICK**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 644 604 T3**

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

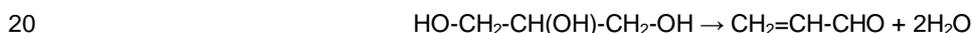
## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de la acroleína a partir de glicerol.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento catalítico de fabricación de acroleína por deshidratación del glicerol, y a las aplicaciones de un procedimiento de este tipo.

Se entiende por glicerol, o glicerina, un glicerol purificado o no, de origen natural, procedente de la hidrólisis de aceites vegetales y/o de grasas animales, o un glicerol de origen sintético, procedente del petróleo, más o menos purificado o refinado, o bien bruto. Un glicerol purificado posee una pureza superior o igual al 98%, obtenido por destilación. Un glicerol no purificado o solo parcialmente purificado podrá estar en solución en metanol y/o agua cuando procede por ejemplo de una transesterificación de triglicéridos. En la continuación de la descripción, se hace referencia principalmente a la conversión de un glicerol procedente de la biomasa, es una variante preferida, pero la invención no está limitada por supuesto a ella y su interés se extiende a todos los gliceroles, sean cual sean sus orígenes y sus grados de pureza.

Se conocen unos procedimientos de conversión del glicerol en acroleína, por deshidratación catalítica, según la reacción:



El glicerol (también denominado glicerina) se conoce desde hace mucho tiempo como una fuente de acroleína por transformación térmica, es un producto que se encuentra ampliamente en la naturaleza, en forma de ésteres (triglicéridos), en particular en todos los aceites y grasas animales o vegetales, lo que hace de él un reactivo de partida disponible en cantidad y además utilizable industrialmente. Se sabe efectivamente que el glicerol se descompone para dar la acroleína cuando se lleva a temperaturas superiores a 280°C. Esta reacción débilmente selectiva se acompaña de la formación de numerosos sub-productos entre los cuales están el acetaldehído, la hidroxiacetona, además de los productos de oxidación total CO, CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, es indispensable controlar la reacción de transformación del glicerol en acroleína para evitar un desperdicio inútil de este recurso y librarse de una separación posterior energéticamente costosa con un procedimiento de purificación de la acroleína compleja. Por otro lado, estas impurezas, principalmente unos derivados aromáticos, son frecuentemente el origen de la formación de coque en la superficie del catalizador que envenena este último a lo largo del tiempo; es necesario a menudo regenerar el catalizador de manera que se obtenga una actividad catalítica satisfactoria.

35 Según el documento WO 2010/076510 A2, se realiza la deshidratación del glicerol en acroleína en presencia de un catalizador que puede consistir en un óxido de silicio y un óxido mixto de circonio y de tungsteno o en un óxido de titanio y un óxido mixto de circonio y de tungsteno; a partir del documento WO 2011/157959 A1, se conoce un catalizador que consiste en un óxido de circonio, un óxido de silicio y un óxido de tungsteno, para efectuar esta conversión. Estas condiciones permiten aumentar el porcentaje de conversión del glicerol, la selectividad en acroleína y la estabilidad en el tiempo de estas propiedades. El documento US 2008/214384 A1 describe un procedimiento de regeneración de un catalizador de conversión del glicerol en acroleína, siendo este catalizador ácido y a base de tungsteno, después de servir en la reacción de deshidratación del glicerol en acroleína, en la que se ha perdido la actividad y/o selectividad. Esta regeneración se lleva a cabo exponiendo dicho catalizador solo a una atmósfera oxidante o reductora.

45 Sin embargo, estos rendimientos no se obtienen rápidamente, sino sólo después de 20 horas de reacción, y se observa la necesidad de un catalizador aún más eficaz, sobre todo frente a una presión todavía aumentada de las políticas de explotación racional de las materias renovables.

50 La invención tiene como objetivo eliminar los problemas encontrados con los catalizadores conocidos en la reacción de deshidratación del glicerol en acroleína.

El objeto de la presente invención reside en la utilización de catalizadores que, a la vez que aportan una mejora a las limitaciones anteriores, siguen siendo fuertes y regenerables, permitiendo producir acroleína directamente a partir de glicerol, en particular procedente de la biomasa.

Esta alternativa permite así disponer de un procedimiento competitivo de síntesis de acroleína no dependiente del recurso petrolífero de propileno a partir de otra materia prima renovable.

60 Esta posibilidad es particularmente ventajosa para sintetizar la metionina o sus análogos, como su hidroxianálogo (HMTBA), directamente a partir de la biomasa.

De este modo, la invención se refiere además a una aplicación de esta reacción a la síntesis del aldehído-3-(metiltio)propiónico (MMP), del 2-hidroxi-4-metiltiobutironitrilo (HMTBN), de la metionina y sus análogos tales como el ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico (HMTBA) y el ácido 2-oxi-4-metiltiobutanoico, así como los quelatos metálicos (Zn, Ca, Cr, Zn, Cu, etc.) y los ésteres de estos ácidos, como el éster isopropílico de HMTBA, a partir

de acroleína.

5 La metionina, el HMTBA, los ésteres y quelatos de éste, y sus análogos se utilizan en nutrición animal y, en sus procedimientos industriales de síntesis, la acroleína se obtiene generalmente por oxidación del propileno y/o del propano. La oxidación del propileno en acroleína por aire en presencia de agua es parcial, y el producto bruto resultante, a base de acroleína, contiene también propileno y propano que no han reaccionado, agua y sub-productos de la reacción de oxidación, en particular unos ácidos, aldehídos y alcoholes.

10 Así, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de la acroleína a partir de glicerol, en el que se realiza una deshidratación del glicerol en presencia de un catalizador MWOA, en el que MWO representa una mezcla de óxidos simples y/o de óxidos mixtos de tungsteno y de por lo menos un metal M seleccionado de entre el circonio, el silicio, el titanio, la alúmina y el itrio, y A representa una o varias bases de Lewis, respondiendo dicha base de Lewis a la fórmula B(R1)p(R2)q(R3)r, en la que B es un elemento seleccionado de entre C, S, P, O, N y los halogenuros, R1, R2 y R3 representan, independientemente unos de los otros, H, un grupo alquilo de 15 C1-C6, O, OH u OR, en el que R representa un grupo alquilo de C1-C6, y la suma de p, q y r varía de 0 a 4. En una variante de la invención, M representa por lo menos dos metales seleccionados de entre el circonio, el silicio, el titanio, la alúmina y el itrio. M puede representar también por lo menos tres o cuatro de estos metales, incluso representar estos cinco metales.

20 Como se desprenderá de los ejemplos, la aportación de esta o de estas bases de Lewis a las mezclas de óxidos antes citadas permite reducir de manera significativa la duración de la puesta en régimen, manteniendo al mismo tiempo una tasa de conversión en glicerol, una selectividad y un rendimiento en acroleína elevados sobre largos periodos.

25 Como A representa una o varias bases de Lewis, el valor de los índices p, q y r, cuya suma varía de 0 a 4, y puede ser así igual a 0, 1, 2, 3 o 4, se seleccionará en función de la naturaleza del elemento B.

30 Unas bases de Lewis apropiadas se seleccionan de entre los aniones fosfatos, carbonatos, carboxilatos, sulfatos, boratos, alcoholatos, los alcoholes y los halogenuros, así como sus mezclas. Las bases preferidas son las seleccionadas de entre los iones fosfatos  $H_xPO_4^{(x-3)}$ , variando x de 0 a 2,  $H_3PO_4$ , los iones boratos, y los halogenuros  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , así como sus mezclas.

35 Ventajosamente, la relación molar de superficie A/M varía de 0,005 a 0,5, mejor aún varía de 0,015 a 0,09; correspondiendo A a la cantidad total de bases de Lewis.

40 La base de Lewis dopa la superficie de los óxidos del catalizador. Se puede añadir en cualquier momento en la síntesis del catalizador, y en particular durante la síntesis o una vez formado el catalizador. Si se añaden varias bases de Lewis, se pueden incorporar, respectivamente, en etapas diferentes o no de la síntesis del catalizador. Como complemento y para preservar los rendimientos catalíticos de los catalizadores así preparados, estos mismos agentes dopantes podrán ser adicionados eventualmente a través de la alimentación de los reactivos durante el funcionamiento del reactor.

45 En lo que se refiere a los óxidos presentes en el catalizador, éstos son determinados por una relación molar W/suma de los elementos M, diferentes de W; esta relación varía preferentemente de 0,005 a 0,4 y mejor aún de 0,01 a 0,1.

50 La reacción según la invención se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en fase líquida, preferentemente en fase gaseosa. Cuando la reacción se lleva a cabo en fase gaseosa, se pueden utilizar diferentes tecnologías de procedimiento para alimentar los reactivos, a saber un procedimiento en lecho fijo, un procedimiento en lecho fluidizado o un procedimiento en lecho fluidizado circulante. La alimentación en diferentes reactivos, aplicados a los reactores antes mencionados, se puede llevar a cabo a una presión del orden de la presión atmosférica y, preferentemente, a una presión sustancialmente superior. En los dos primeros procedimientos, en lecho fijo o en lecho fluidizado, la regeneración del catalizador se puede separar de la reacción catalítica. Puede, por ejemplo, llevarse a cabo *ex situ* mediante los métodos de regeneración convencionales, como la combustión bajo aire o 55 con una mezcla gaseosa que contiene oxígeno molecular. Según el procedimiento de la invención, la regeneración se puede llevar a cabo *in situ* ya que las temperaturas y presiones a las que se realiza la regeneración son próximas a las condiciones de reacción del procedimiento.

60 Tratándose del procedimiento en fase líquida, la reacción se puede realizar en un reactor clásico para reacción en fase líquida sobre un catalizador sólido, pero también en un reactor de tipo destilación catalítica considerando la diferencia significativa de los puntos de ebullición del glicerol (290°C) y de la acroleína (53°C). Se puede también, razonablemente, considerar un procedimiento en fase líquida a una temperatura relativamente baja que permite una destilación continua de la acroleína producida, limitando así las reacciones consecutivas de degradación de la acroleína.

65 Las condiciones experimentales de la reacción en fase gaseosa son preferentemente una temperatura

comprendida entre 250 y 400°C a una presión comprendida entre 1 y 10 bares. En fase líquida, la reacción se lleva a cabo entre 150 y 350°C y a una presión que puede ir de 3 a 70 bares.

5 Otra ventaja del procedimiento de la invención reside en la forma del glicerol de partida que puede estar en forma pura o parcialmente purificada o en solución, en particular acuosa. Ventajosamente, se utiliza una solución acuosa de glicerol. En solución acuosa, la concentración del glicerol es preferentemente de por lo menos un 1%, como mucho varía del 10 al 50% en peso y preferentemente entre el 15 y el 30% en peso en el reactor. La concentración en glicerol no debe ser demasiado elevada, con el objetivo de evitar las reacciones parásitas que frenan el rendimiento en acroleína, como la formación de éteres de glicerol o unas reacciones de acetalización, entre la acroleína producida y el glicerol no convertido. Por otro lado, la solución de glicerol no debe diluirse demasiado, debido a un coste energético inaceptable inducido por la evaporación del glicerol. En todos los casos, es fácil ajustar la concentración de la solución de glicerol reciclando parcial o totalmente el agua producida por la reacción considerada. La optimización energética en los límites de la síntesis tiende a recuperar el calor a la salida de reacción para vaporizar el flujo de glicerol suministrado al reactor.

15 Otro objeto de la invención es un procedimiento de fabricación del aldehído-3(metiltio)propiónico (MMP), del 2-hidroxi-4-metiltiobutironitrilo (HMTBN), de la metionina, del ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico (HMTBA), sus quelatos metálicos (Zn, Ca, Cr, Zn, Cu, etc.) y sus ésteres, en particular el éster isopropílico y el ácido 2-oxo-4-metiltiobutanoico (KMB), sus quelatos metálicos (Zn, Ca, Cr, Zn, Cu, etc.) y sus ésteres, a partir de acroleína, que comprende la etapa de deshidratación del glicerol en acroleína según la invención. En comparación con el procedimiento convencional de fabricación de la acroleína por oxidación controlada del propileno, la acroleína producida según el procedimiento antes mencionado puede contener unas impurezas diferentes del procedimiento tradicional, tanto bajo el ángulo de su cantidad como de su naturaleza. Según la utilización considerada, síntesis del ácido acrílico o de la metionina o de su hidroxianálogo, se podrá considerar la purificación de la acroleína según las técnicas conocidas por el experto en la materia.

20 Así, una vez obtenida la acroleína directamente según la invención o después de la purificación, se pone en reacción con metilmercaptano (MSH) para producir el aldehído-3(metiltio)propiónico (o MMP). En una etapa siguiente, el MMP se pone en contacto con el ácido cianhídrico para producir el 2-hidroxi-4-(metiltio)butironitrilo (HMTBN). Después de la síntesis del HMTBN, diversas etapas de reacción conducen a la metionina, su hidroxianálogo (HMTBA), sus quelatos metálicos (Zn, Ca, Cr, Zn, Cu, etc.), y sus ésteres, o su oxoanálogo (KMB), sus quelatos metálicos (Zn, Ca, Cr, Zn, Cu, etc.) y sus ésteres. Todas estas etapas a partir de la síntesis de la acroleína son bien conocidas por el experto en la materia.

35 Otro objeto de la invención es la utilización de un catalizador tal como se ha definido anteriormente, para convertir el glicerol en acroleína.

40 Las características y ventajas de la invención se desprenderán de los ejemplos siguientes que ilustran unos catalizadores de la invención, su procedimiento de obtención, así como sus rendimientos en la reacción de conversión del glicerol en acroleína, en comparación con unos catalizadores de la técnica anterior.

45 Los catalizadores de la técnica anterior, A, C, D y F, son objeto de los ejemplos 1, 3, 4 y 7, respectivamente. Los catalizadores de la invención, B, E y G son objeto de los ejemplos 2, 5 y 8, respectivamente. La comparación del rendimiento entre los catalizadores A, C y D por un lado y los catalizadores B y D por otro lado, se ilustra en el ejemplo 6, y la de entre el catalizador F y el catalizador G se ilustra en el ejemplo 9.

Cada uno de los catalizadores A-G se caracteriza por los parámetros siguientes:

- 50
- su superficie específica expresada en m<sup>2</sup>/g y medida mediante el método BET,
  - sus contenidos en tungsteno y en metal M expresados por una relación molar W/suma de los elementos M diferentes de W, y medidos por ICP-OES (espectrometría de emisión con plasma inductivo).

55 Los catalizadores B, E y G están caracterizados además por la relación atómica de superficie A/M medida por XPS (espectroscopia de fotoelectrones X); correspondiendo A a la cantidad total de base(s) de Lewis.

60 La reacción de deshidratación del glicerol se lleva a cabo sobre los catalizadores indicados, a presión atmosférica o a presión sustancialmente superior, en un reactor recto de lecho fijo. El reactor se coloca en un horno que permite mantener el catalizador a la temperatura de reacción que es de 300°C. El reactor se alimenta con una solución acuosa al 20% en peso de glicerol. La solución acuosa de glicerol se vaporiza gracias a un evaporador C.E.M (Controlled Evaporator Mixer) Bronkhorst® en presencia de un caudal de nitrógeno. La proporción relativa molar glicerol/agua/nitrógeno es de 2,3/46,3/51,4. El GHSV (velocidad espacial horaria) se define de la siguiente manera:

65 
$$\text{GHSV} = (\text{caudal molar total} \times \text{temperatura} \times R) / (\text{volumen catalizador} \times \text{Patm})$$

siendo  $P_{atm} = 101325$  Pa, Temperatura = 25°C y el caudal molar total = caudal molar del glicerol + caudal molar del agua + caudal molar del gas inerte.

#### **Ejemplo 1: Preparación y caracterización del catalizador A (técnica anterior)**

El catalizador A es de tipo circona tungstenada dopada con sílice, es decir un catalizador que consiste en una mezcla de óxido de circonio, de óxido de tungsteno y de óxido de silicio.

La preparación de este sólido comprende las tres etapas siguientes.

La primera etapa es la síntesis del hidróxido de circonio hidratado por co-precipitación de una solución de oxinitrato de circonio  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  (Aldrich, >99%) y de una solución de amoníaco al 28% a pH = 8,8.

La segunda etapa consiste en estabilizar el hidróxido de circona hidratado por unas especies silícicas por adición de una solución de tetraetilortosilicato, TEOS,  $Si(OC_2H_5)_4$  (Aldrich, 99,999%). El hidróxido de circona hidratado se coloca en un matraz de teflón que contiene una solución amoniacal cuyo pH está ajustado a 12 (relación molar Si/Zr=0,01). La mezcla se agita durante 24 h, y después se filtra y se lava con agua permutada.

La última etapa es el intercambio con el ácido tungstico  $H_2WO_4$  (Aldrich, 99%) disuelto en un peróxido de hidrógeno al 35% a 50°C. La concentración de la solución en ácido tungstico es de 0,1 M. La solución de ácido tungstico se enfría después hasta temperatura ambiente, y el hidróxido de circona dopada con sílice se añade lentamente. El sólido obtenido se filtra y después se calcina bajo aire a 750°C.

Su superficie específica es de aproximadamente 55 m<sup>2</sup>/g. La composición molar W/M de este catalizador es 3,5/96,5.

#### **Ejemplo 2: Preparación y caracterización del catalizador B (invención)**

Un catalizador de tipo circona tungstenada dopada con sílice y fósforo, es decir un catalizador que consiste en una mezcla de óxido de circonio, de óxido de tungsteno y de óxido de silicio y una base de Lewis a base de fosfato, se prepara según la invención. Se sintetiza con el mismo protocolo que el del catalizador A pero, después de la calcinación del sólido, el fósforo se añade por impregnación en exceso a partir de una solución de  $H_3PO_3$  (Aldrich, >99%) a 0,2 M (relación molar P/Zr=0,04). La mezcla se agita durante 24 h, y después se filtra, se lava con agua permutada y se seca.

Su superficie específica es de aproximadamente 55 m<sup>2</sup>/g. Su composición molar W/M es idéntica a la del catalizador A.

La relación atómica A/M de superficie es de 0,09 (representado A la base de Lewis a base de fosfato).

#### **Ejemplo 3: Preparación y caracterización del catalizador C (técnica anterior)**

El catalizador C es una circona tungstenada, es decir una mezcla de óxido de circonio y de óxido de tungsteno sintetizado por Daiichi Kigenso (referencia proveedor: Z-1104).

La superficie específica de este catalizador es de 77 m<sup>2</sup>/g y su composición molar W/M es de 3,3/96,7.

#### **Ejemplo 4: Preparación y caracterización del catalizador D (técnica anterior)**

El catalizador D es de tipo circona tungstenada dopada con sílice, es decir que consiste en una mezcla de óxido de circonio, de óxido de tungsteno y de óxido de silicio. La preparación de este sólido comprende las mismas etapas que las del catalizador A, con la diferencia del contenido en tungsteno.

Su superficie específica es de 63 m<sup>2</sup>/g. Su composición molar W/M es de 4,1/95,9.

#### **Ejemplo 5: Preparación y caracterización del catalizador E (invención)**

Un catalizador de tipo circona tungstenada dopada con sílice y con fósforo, es decir un catalizador que consiste en una mezcla de óxido de circonio, de óxido de tungsteno y de óxido de silicio y una base de Lewis a base de fosfato, se prepara según la invención. Se sintetiza con el mismo protocolo que el del catalizador D pero, después de la calcinación, el fósforo se añade por impregnación en exceso a partir de una solución de  $H_3PO_3$  (Aldrich, >99%) a 0,2 M (P/Zr=0,04). La mezcla se agita durante 24 h, y después se filtra, se lava con agua permutada y se seca.

Su superficie específica es de 63 m<sup>2</sup>/g. Su composición molar W/M es idéntica a la del catalizador D.

La relación atómica A/M de superficie es de 0,09 (representando A la base de Lewis a base de fosfato).

**Ejemplo 6: Evaluación de los catalizadores A, B, C, D y E en la deshidratación catalítica del glicerol en acroleína:**

La tabla 1 da los rendimientos obtenidos con los catalizadores A, B, C, D y E a diferentes tiempos de reacción. Los catalizadores A, B, D y E se evaluaron con un GHSV (velocidad espacial horaria gaseosa) de 2900 h<sup>-1</sup> frente a 1930 h<sup>-1</sup> para el catalizador C.

Tabla 1

Catalizador	A (comparativo)			B (invención)			C (comparativo)		D (comparativo)			E (invención)		
GHSV (h <sup>-1</sup> )	2900			2900			1930		2900			2900		
Tiempo de reacción (h)	5	24	48	5	24	48	6	27	3	24	54	5	26	54
Conversión del glicerol	100	99	96	100	97	91	94	77	100	100	87	98	93	91
Selectividad en acroleína	35	68	66	72	75	68	64	68	38	54	42	71	80	78
Rendimiento en acroleína	35	68	63	72	73	61	60	53	38	54	37	70	75	71
Rendimiento en acetaldehído	2,4	2,3	1,4	2,7	1,8	1,1	3,8	2,3	4,1	2,4	1,7	3,9	2,9	1,8
Rendimiento en propanal	1,7	1,1	0,7	3,1	2,2	1,6	2,8	1,9	2,1	1,4	1,0	2,8	2,6	1,5
Rendimiento en acetona	1,2	1,2	1,2	1,0	0,9	0,7	1,5	1,4	1,9	1,7	1,6	1,3	1,5	1,2
Rendimiento en alcohol alílico	1,3	0,8	0,8	0,6	0,9	0,9	0,4	0,6	0,0	0,2	0,9	0,7	1,0	1,1
Rendimiento en hidroxiacetona	2,5	9,0	10,7	6,8	9,5	8,8	6,0	6,5	1,1	9,3	9,6	5,2	6,2	11,8
Rendimiento en fenol	1,1	0,1	0,1	0,9	0,2	0,0	0,8	0,2	1,5	0,2	0,0	3,2	0,9	0,2

Los catalizadores A, B, D y E permiten una conversión total (o casi total) del glicerol a 5 h y son claramente más estables que el catalizador C, a pesar de la utilización de un GHSV más elevado. Los catalizadores B y E (según la invención) permiten obtener mejores selectividades en acroleína a 24 h. Además, son rápidamente selectivos (a 5 h) y se quedan así hasta 48-54 h.

**Ejemplo 7: Preparación y caracterización del catalizador F (técnica anterior)**

El catalizador F es de tipo circona tungstenada dopada con sílice, es decir un catalizador que comprende una mezcla de óxido de circonio, de óxido de tungsteno y de óxido de silicio. La preparación de este sólido comprende las mismas etapas que las del catalizador A, con la diferencia de la temperatura de calcinación. En efecto, el sólido obtenido después de la adición de tungsteno, filtración y secado se calcina bajo aire a 650°C en lugar de 750°C.

Su superficie específica es de 153 m<sup>2</sup>/g. Su composición molar W/M es de 11,8/88,2.

**Ejemplo 8: Preparación y caracterización del catalizador G (invención)**

Un catalizador de tipo circona tungstenada dopada con sílice, con fósforo y con flúor, es decir un catalizador que comprende una mezcla de óxido de circonio, de óxido de tungsteno y de óxido de silicio y dos bases de Lewis, una a base de fosfatos, la otra a base de flúor, se prepara según la invención. Se prepara con el mismo protocolo que el del catalizador F. La única diferencia para este catalizador es que se trata en un matraz de teflón que contiene una solución amoniaca cuyo pH está ajustado a 11,9. La mezcla se agita durante 24 h sin adición de TEOS, y después se filtra y se lava con agua permutada. El material empleado y este tratamiento son responsables del dopaje del sólido por los iones fosfatos y flúor.

Su superficie específica es de 91 m<sup>2</sup>/g. Su composición molar W/M es de 4,5/95,5.

La relación atómica P/M de superficie es de 0,02. La relación atómica F/M de superficie es de 0,04, lo que da una relación atómica de superficie A/M de 0,06, representando M Zr y Si.

**Ejemplo 9: deshidratación catalítica del glicerol en acroleína: evaluación de los catalizadores F y G**

La tabla 2 da los rendimientos obtenidos con los catalizadores F y G a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 2

GHSV (h <sup>-1</sup> )	F (comparativo)			G (invención)		
	2175			2900		
Tiempo de reacción (h)	4	24	40	5	24	44
Conversión del glicerol	100	100	100	100	100	99
Selectividad en acroleína	60	69	71	73	76	79
Rendimiento en acroleína	60,2	69,4	70,8	72,9	75,7	78,5
Rendimiento en acetaldehído	4,0	3,8	3,0	3,8	2,4	2,2
Rendimiento en propanal	6,7	2,8	2,2	3,3	2,2	2,4
Rendimiento en acetona	4,4	2,7	2,3	2,2	1,9	1,4
Rendimiento en alcohol alílico	0,2	0,4	0,4	0,2	0,7	1,1
Rendimiento en hidroxiacetona	0,3	6,5	8,8	3,8	7,9	11,2
Rendimiento en fenol	0,3	1,8	0,1	0,6	0,3	0,1

5 Los catalizadores F y G permiten obtener unas estabilidades similares. Sin embargo, el catalizador G dopado con iones fosfatos y flúor (según la invención) permite obtener mejores selectividades (hasta el 79%) incluso después de sólo 4 h de ensayo.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación de la acroleína a partir de glicerol, caracterizado por que se realiza una deshidratación del glicerol en presencia de un catalizador MWOA, en el que MWO representa una mezcla de óxidos simples y/o de óxidos mixtos de tungsteno y de por lo menos un metal M seleccionado de entre el circonio, el silicio, el titanio, el aluminio, y de itrio, y A representa una o varias bases de Lewis, respondiendo dicha base de Lewis a la fórmula B(R1)p(R2)q(R3)r, en la que B es un elemento seleccionado de entre C, S, P, O, N, y los halógenos, R1, R2 y R3 representan, independientemente de los otros, H, un grupo alquilo de C1-C6, O, OH u OR, en el que R representa un grupo alquilo de C1-C6, y la suma de p, q y r varía de 0 a 4.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que M representa por lo menos dos o tres metales seleccionados de entre el circonio, el silicio, el titanio, el aluminio y el itrio.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que A se selecciona de entre los iones fosfatos  $H_xPO_4^{(x-3)}$ , variando x de 0 a 2,  $H_3PO_4$ , los iones boratos, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, CN<sup>-</sup>, los iones sulfato, los iones carbonato, los iones carboxilato, los alcoholes, los iones alcoholato, así como sus mezclas.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la relación molar de superficie A/M varía de 0,005 a 0,5.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que dicha relación molar de superficie varía de 0,015 a 0,09.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la relación molar W/suma de los elementos M, diferentes de W varía de 0,005 a 0,4.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que dicha relación molar varía de 0,01 a 0,1.
- 40 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el glicerol está en solución acuosa, en una concentración de por lo menos un 1% en peso.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la concentración de la solución acuosa en glicerol varía del 10 al 50% en peso.
- 50 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el catalizador está regenerado.
11. Procedimiento de fabricación del aldehído-3-(metil)propiónico MMP, del 2-hidroxi-4-metilbutironitrilo HMTBN, de la metionina, del ácido 2-hidroxi-4-metilbutanoico HMTBA, de los ésteres y de los quelatos metálicos de este último, o de 2-oxo-4-metilbutanoico KMB, de los ésteres y de los quelatos metálicos de este último, a partir de acroleína, caracterizado por que utiliza un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la reacción de deshidratación se realiza en fase gaseosa.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que la reacción de deshidratación se realiza en un reactor de lecho fijo, de lecho fluidizado o de lecho fluidizado circulante.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la reacción de deshidratación se realiza en fase líquida.
15. Utilización de un catalizador tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y eventualmente 10, para convertir glicerol en acroleína.