

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 342**

51 Int. Cl.:

C07C 45/52 (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01)
C07C 319/18 (2006.01)
C07C 319/20 (2006.01)
C07C 323/22 (2006.01)
C07C 323/52 (2006.01)
C07C 323/58 (2006.01)
C07C 323/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2011 PCT/FR2011/052492**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12056166**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2011 E 11787736 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 2632883**

54 Título: **Procedimiento de obtención de acroleína por deshidratación catalítica de glicerol o de glicerina**

30 Prioridad:

26.10.2010 FR 1058767

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.02.2018

73 Titular/es:

ADISSEO FRANCE S.A.S. (50.0%)
Immeuble Antony Parc II 10, place du Général de Gaulle
92160 Antony, FR y
ECOLE CENTRALE DE LILLE (50.0%)

72 Inventor/es:

PARIENTE, STÉPHANE;
BELLIERE-BACA, VIRGINIE;
PAUL, SÉBASTIEN y
FATAH, NOURIA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 652 342 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 obtención de acroleína por deshidratación catalítica de glicerol o de glicerina

La presente invención se refiere a la producción catalítica de acroleína por deshidratación de glicerol o de glicerina. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento continuo de obtención de acroleína a partir de glicerol o de glicerina, en presencia de un catalizador ácido, en un reactor catalítico con lecho fluidizado, que permite eliminar las insuficiencias de los procedimientos conocidos ligados a la coquización de los catalizadores heterogéneos usados.

La acroleína, de fórmula $H_2C=CH-CHO$, es el aldehído insaturado más simple. Constituye un intermediario importante de la industria química y agroalimentaria. En efecto, es un precursor del ácido acrílico, que tiene un papel importante en la fabricación de materiales plásticos y de pinturas. No obstante, el uso más importante de la acroleína es la síntesis de la D,L-metionina, que es un aminoácido esencial para la alimentación animal y que no posee, o muy pocos, recursos naturales. Generalmente, la acroleína se deriva de la oxidación selectiva del propileno por el oxígeno del aire en catalizadores complejos de óxidos mixtos de bismuto y de molibdeno (ver, por ejemplo, G. W. Keulks, L. D. Krenzke, T. M. Notermann, Adv. Catal. 1978, 27, 183). La selectividad de acroleína obtenida por este procedimiento es superior al 80 % de conversión del propileno elevada (superior al 90 %). Derivándose éste último de la formación de coque catalítico de fracciones petroleras, su disponibilidad y su precio dependen, por lo tanto, de los recursos fósiles.

En este contexto, la obtención de acroleína a partir de una materia prima renovable a través de un procedimiento industrial que eficiente y estable en el tiempo presenta un gran interés. Por esto, se han llevado a cabo numerosos estudios sobre la síntesis de la acroleína por deshidratación del glicerol (ver, por ejemplo, la reseña de B. Katryniok, S. Paul, M. Capron et F. Dumeignil, ChemSusChem 2009, 2, 719 - 730). En efecto, el glicerol se obtiene a razón de 100 kg por tonelada de biodiesel producido por transesterificación de aceites vegetales. Habiendo la Directiva Europea 2003/03/30EC fijado la cuota de mercado del biodiesel en los carburantes al 10 % para el 2015, la producción de este último ha conocido un muy elevado crecimiento estos últimos años (5,7 millones de toneladas producidas en Europa en 2007, cifra que debería duplicar para el 2012). Este crecimiento de producción se acompaña, por supuesto mecánicamente, de un aumento muy significativa de la cantidad de glicerol disponible en el mercado.

Algunos ejemplos de estudios que relacionan la reacción de deshidratación del glicerol en acroleína están presentes a continuación con el fin de ilustrar los obstáculos tecnológicos que la presente invención permite eliminar y, de este modo, despejar los avances obtenidos.

Se conoce desde mucho tiempo que un catalizador ácido permite realizar la deshidratación del glicerol en acroleína. En efecto, H. Adkins y W. H. Hartung, Organic Synthesis I, 15-18 (1964) demostraron esta posibilidad a 190-200 °C gracias a un tratamiento de glicerol en polvo de sulfato de potasio y bisulfato de potasio. El documento US2558520A se refiere a la deshidratación del glicerol en terreas diatomeas impregnadas con ácido ortofosfórico para dar un rendimiento de acroleína de 72,3 % a 283 °C. En estos trabajos, la temperatura de reacción es elevada, lo que es perjudicial para la obtención de una buena selectividad de acroleína.

En el documento US5387720A, la deshidratación se lleva a cabo en fase gaseosa o líquida en un reactor de tipo de lecho fijo. Los catalizadores utilizados son ácidos fuertes con acideces de Hammett inferiores a +2 y, preferentemente, inferiores a -3. La reacción en fase gaseosa da conversiones de glicerol cercanas a 100 % a temperaturas comprendidas entre 250 y 340 °C, con un rendimiento de acroleína de 70,5 % y de aproximadamente 10 % en hidroxipropano bajo flujo de reacción de 40 ml.min⁻¹ de una solución acuosa de glicerol a 20 % en peso durante un periodo de 60 h. Se detectan igualmente otros subproductos en el momento de la reacción de deshidratación del glicerol en acroleína tales como propanalaldehído, el acetaldehído, la acetona, así como otros compuestos que conducen a la formación de coque en el catalizador y, por lo tanto, a su rápida desactivación. La vida útil del catalizador es, por lo tanto, muy baja en este caso.

Los documentos WO2007/058221A1 y JP2008-088149A describen el uso de heteropoliácidos injertados en sílice como catalizador de deshidratación del glicerol en acroleína. La reacción se lleva a cabo en reactor de lecho fijo con una solución acuosa de glicerol al 10 % en peso y a temperaturas comprendidas entre 250 y 325 °C. El tiempo de reacción es de 5 h. Se efectúa una comparación entre los catalizadores heteropoliácidos soportados y diferentes tipos de catalizadores ácidos, tales como Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂.... Las conversiones de glicerol están aún cerca de 100 % y los mejores rendimientos de acroleína alcanzan el 87 %. La reacción no se lleva a cabo durante tiempos de reacción más largos que 5 h debido a la gran desactivación sufrida durante un periodo de trabajo del catalizador más largo.

El documento WO2009/029540A2 se refiere al uso de diferentes soportes sólidos, tales como Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂-AlO₃, SiO₂-Al₂O₃, Alundum, SiO₂ o Ludox AS30 en los que se impregnan de fosfatos metálicos, de fórmula M_{0,33}H_{2,33}PO₄, con M = Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, La, Ru, o Mo. Los catalizadores a base de Nb, ácido tungstico y ácido fosfomolibdico se describen igualmente en este documento. La reacción se lleva a cabo en lecho fijo con soluciones acuosas de glicerol en concentraciones comprendidas entre 17 % y 30 % en peso y a temperaturas que

van de 250 a 320 °C. Los rendimientos de acroleína alcanzan el 87 % pero ni el tiempo de reacción, ni los datos que relacionan una regeneración cualquiera del catalizador se proporcionan, sabiendo que a estas temperaturas y con estos rendimientos, la producción de coque en el catalizador es inevitablemente importante.

5 Para que estos resultados, obtenidos independientemente del catalizador, puedan ser lo suficientemente probatorios en el plano económico y, de esta manera, desembocar en un verdadero procedimiento industrial, hay que resolver el problema de depósito de coque en el catalizador limitando su formación y/o eliminando periódicamente o de forma continua.

10 El documento JP2008-110298A aborda el tema de la regeneración del catalizador en el reactor de lecho fijo con un catalizador de tipo ceolítico. Se llevan a cabo ciclos de 12 h de reacción seguidos de 18 h de regeneración en aire con el fin de recuperar la actividad inicial. Se contrasta aquí que el tiempo de regeneración es 1,5 veces superior a la duración de trabajo del catalizador, lo que representa un obstáculo importante en términos de productividad.

15 El documento DE102008038273A1 trata de la implementación de la deshidratación del glicerol en fase gaseosa en dos reactores de lecho fijo colocados en paralelo. El procedimiento prevé, en efecto, el uso de un primer reactor hasta una desactivación equivalente a una pérdida de actividad de 10 %, después un cambio de reactor con el fin de regenerar en paralelo el catalizador coquizado sin detener la producción. Este procedimiento eficaz es costoso puesto que necesita el uso de dos reactores en paralelo.

20 La sociedad Arkema ha presentado numerosas solicitudes de patente en relación con procedimientos catalíticos de deshidratación del glicerol en acroleína acoplados a menudo a una segunda etapa de oxidación de la acroleína obtenida en ácido acrílico. El documento FR2938535A1 describe un procedimiento de preparación del aldehído metililtiopropiónico, que comprende una etapa de obtención de acroleína a partir de glicerol en fase líquida o gaseosa, en un reactor de lecho fluidizado que contiene un catalizador. En particular, en el documento FR2882052A1, se describe que la adición de oxígeno molecular en la mezcla gaseosa que alimenta un reactor de lecho fijo permite prevenir/limitar la formación de coque y de compuestos aromáticos, tales como el fenol, así como otros productos que provienen de una hidrogenación de productos deshidratados como el propanalaldehído y la acetona, pero también la hidroxipropanona. En estas condiciones, por lo tanto, se indica, en el documento WO2009/127889A1, estos rendimientos de acroleína por deshidratación del glicerol del orden del 93 % para temperaturas de reacción que van de 260 a 350 °C en catalizadores de tipo sales de heteropolíácidos silícicos o fosfóricos dopados con diversos elementos tales como Cs, Rb, Ca, Fe, Zr, La, Hf o Bi. La reacción se lleva a cabo en lecho fijo con un porcentaje inferior al 7 % de oxígeno molecular en la alimentación con el fin de quedar fuera de los límites de explosividad de las mezclas de acroleína-aire. Ningún dato contenido en este documento permite una evidencia en cuanto a la estabilidad en el tiempo de tales sistemas. No obstante, una publicación (A. Alhanash, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, Applied Catalysis A: General 378 (2010) 11-18) describe el uso de catalizadores idénticos a los probados en el documento WO2009/127889A1 y se observa una rápida pérdida de rendimiento de acroleína en función del tiempo de reacción. En efecto, el rendimiento de acroleína pasa del 98 % tras una hora bajo flujo de reacción a solo el 40 % aproximadamente tras 6 h bajo flujo. Por lo tanto, es altamente probable que la tendencia sea la misma para el procedimiento, objeto del documento WO2009/127889A1.

El documento FR2920767A1 describe un procedimiento de preparación de acroleína a partir de glicerol en fase gaseosa, en un primer reactor de lecho fluidizado que contiene un ácido catalizador. El catalizador se retira del lecho fluidizado, después se transfiere a un segundo reactor de lecho fluidizado donde se regenera.

40 El documento WO2008/052993A2 trata de la producción de acroleína a partir glicerol en un lecho circulante constituido principalmente de ceolita ZSM-5 y bolas de arcilla. A temperaturas comprendidas entre 290 y 500 °C, con soluciones acuosas de glicerol al 20 %, 50 % u 85 % en peso, la conversión del glicerol aún está cerca del 100 % pero la selectividad de acroleína permanece baja, es decir, alrededor del 60 %. Además, el uso de un reactor de lecho circulante presenta desventajas no significativas para una aplicación industrial, tales como la gran cantidad de catalizador que implementar, la dificultad llevar a cabo una tal unidad o, incluso, la necesidad de disponer de un catalizador lo suficientemente resistente a las restricciones mecánicas extremadamente fuertes encontradas en este tipo de reactor (fenómeno de atrición).

50 Todos los procedimientos descritos en las referencias anteriores para efectuar la deshidratación catalítica del glicerol en acroleína presentan limitaciones importantes en términos de vida útil de los catalizadores, lo que es inaceptable para la viabilidad industrial. Las técnicas desveladas para aumentar la vida útil de estos catalizadores (descoquización continua) generan pérdidas de productividad en acroleína importantes, o bien, costes de inversión muy elevados. También se han encontrado obstáculos similares en otros ámbitos de aplicación y se han propuesto soluciones interesantes.

55 El documento US3669877A publicado en 1972, describe la reacción de deshidrogenación del butano en catalizador cromo-aluminio en un reactor de lecho fluidizado cuya parte baja por encima del distribuidor es un simple lecho fluidizado y cuya parte alta se divide en dos zonas anulares gracias a la adición de un cilindro hueco en el reactor. La zona creada de esta manera en el interior del cilindro hueco en la parte alta será la zona de reducción. La parte anular alrededor de este cilindro sirve de zona de regeneración (oxidación). Para terminar, la parte baja permite al sólido circular entre las dos zonas altas. La alimentación en la parte cilíndrica hueca se realiza con un gas reductor y

en la parte anular alta con un gas oxidante tal como oxígeno que permite la regeneración del catalizador.

El documento US4152393A publicado en 1979, en relación con la invención de un reactor con lecho arrastrado, que no utiliza tecnología de lechos fluidizados. Este reactor se divide en cuatro compartimentos verticales donde el sólido circula de abajo a arriba o de arriba a abajo: el núcleo del reactor, que sirve de zona de regeneración, se rodea de tres anillos concéntricos sucesivos. El sólido se arrastra por un gas a partir del núcleo del reactor según un movimiento ascendente hacia el primer anillo (lo más cercano al corazón del reactor), donde las partículas se desplazan según una corriente descendente, sirviendo este anillo para separar el gas de reacción y de regeneración. A continuación, el sólido se arrastra al segundo anillo (movimiento del sólido ascendente), que constituye la parte reactiva. Para terminar, el tercer anillo sirve para hacer recircular el sólido de la parte reactiva hacia el núcleo del reactor.

El documento US6197265B1 describe también un reactor de lecho fluidizado esta vez en dos zonas, creándose éstas por un sistema original de distribución del gas en el seno del lecho fluidizado. Se trata aquí de separar una zona de oxidación y una zona de reducción.

Un reactor de tipo lecho fluidizado que posee dos zonas en las que la densidad del sólido es diferente gracias a caudales de gas diferentes, con una sección del reactor más importante en la parte más densa con el objetivo de evitar el arrastre de partículas, se describe en el documento US2007/0213573A1. Este reactor se usa para reacciones de craqueo catalítico.

Un procedimiento de preparación de un compuesto de vinilo aromático tal como el estireno, a partir de un alquilo aromático, tal como el etilbenceno por deshidrogenación de este último en un reactor de tipo lecho fluidizado de dos zonas (una zona de deshidrogenización y una zona de regeneración) es el objeto del documento WO0144146A1. Este documento describe igualmente un sistema de inyección sumergido a diferentes alturas en un lecho fluidizado con el fin de efectuar la separación de dos zonas. Dado que se trata de reacciones de deshidrogenación, el catalizador sufrirá una fase de coquización en la parte alta del reactor y el coque se quemará en la parte baja, lo que permite obtener un procedimiento que presenta una conversión y una selectividad estable en un periodo de más de 200 h.

Para terminar, más recientemente, el documento WO2009/153382A1 describe un lecho fluidizado de dos zonas con inyección del reactivo en una parte alta cónica del reactor para reacciones de oxidación, de oxidación deshidrogenante y de deshidrogenación. Esta configuración es susceptible de aportar una separación más clara entre las dos zonas.

Los autores de la presente invención proponen, por lo tanto, apoyarse en una tecnología de reactor de lecho fluidizado que posee una zona de reacción y una zona de regeneración para desarrollar un procedimiento que eficiente y estable para la producción de acroleína a partir de glicerol y de glicerina. A diferencia de la técnica anterior expuesta anteriormente, la invención se refiere a un uso inédito de este tipo de reactor para una reacción de deshidratación.

De este modo, la invención descrita en la presente patente propone efectuar la deshidratación del glicerol en acroleína en un reactor catalítico de lecho fluidizado que comprende una zona reactiva y una zona regenerativa en la misma cámara que permita la descoquización -y, por lo tanto, la regeneración- continua del catalizador implementado en el seno del reactor. Esta invención permite, por lo tanto, producir continuamente acroleína a partir del glicerol o de la glicerina, a la vez que conserva los rendimientos elevados en los momentos de los catalizadores ácidos utilizados.

De este modo, la invención tiene por objeto un procedimiento continuo de obtención de acroleína por deshidratación catalítica de glicerol o de glicerina, en presencia de un catalizador ácido, comprendiendo dicho procedimiento de la regeneración concomitante de dicho catalizador y realizándose en un reactor de lecho fluidizado, comprendiendo dicho reactor dos zonas, una primera zona o zona inferior, llamada de regeneración del catalizador en la que un gas de fluidización que comprende oxígeno se introduce en una segunda zona o zona superior, dicha reacción en la que el glicerol o la glicerina se introduce y se convierte en acroleína.

Antes de abordar en mayor detalle la invención, los términos "glicerol" y "glicerina", se definen. Según la invención, se entiende por glicerol, un glicerol purificado o no, a partir, preferentemente, de biomasa y, en particular, un glicerol altamente purificado o parcialmente purificado. Un glicerol purificado posee una pureza superior o igual al 98 %, obtenida por destilación de glicerina. Se entiende por glicerina, en particular, una glicerina de origen natural, a partir de la hidrólisis de aceites vegetales y de grasas animales o, una glicerina de origen sintético, a partir del petróleo, más o menos purificado o refinado, o bien crudo. De este modo, en el resto de la descripción, la referencia al glicerol o a la glicerina se extiende a cualquier glicerol y glicerina, independientemente de su origen, en particular, natural o sintético y, su grado de pureza.

Como se indicó anteriormente, el reactor consta de dos zonas, superior e inferior. Ventajosamente, presenta la siguiente estructura:

la zona superior del reactor comprende, de abajo a arriba, i) una parte de introducción del glicerol o de la

glicerina, ii) una parte de reacción por deshidratación catalítica del glicerol o de la glicerina y, iii) una parte de desprendimiento de partículas sólidas finas formadas y/o, la zona inferior del reactor comprende, de abajo a arriba, una parte cónica de introducción del gas de fluidización y una zona de regeneración del catalizador por el gas de fluidización.

5 Se obtiene un resultado óptimo cuando la implementación del procedimiento anterior cumple con las características preferentes siguientes, consideradas solas o en combinación:

10 el glicerol o la glicerina se introduce en forma de una solución acuosa en una concentración que varía de 10 a 90 % en peso; ventajosamente, dicha solución se introduce en forma vaporizada; la inyección de la mezcla de reacción, es decir, la solución de glicerol o de glicerina, puede efectuarse a diferentes alturas en el lecho; la temperatura de deshidratación varía de 180 a 500 °C; el gas de fluidización se selecciona de entre aire, O₂ y una mezcla de O₂-N₂ que contiene hasta un 21 % molar de dióxígeno; el porcentaje de oxígeno presente en la parte baja del lecho fluidizado puede ajustarse con el fin de quemar continuamente el coque formado en la parte alta del lecho; el gas de fluidización se calienta a una temperatura que varía de 180 a 800 °C, preferentemente a una presión que varía de la presión atmosférica hasta 10 bares.

20 Otra ventaja importante de esta invención reside en el uso posible de una amplia gama de catalizadores ácidos sólidos fluidizables, para la producción de acroleína a partir de glicerol o de glicerina, pudiendo las condiciones de operación en el reactor ajustarse a las condiciones de funcionamiento del catalizador ácido usado. De este modo, a título de ejemplos no limitantes, el catalizador ácido puede seleccionarse de entre zeolitas, fosfatos (tales como fosfatos de hierro), heteropoliácidos, opcionalmente soportados y/o dopados, catalizadores de tipo óxidos, óxidos soportados o, incluso, de tipo circonas modificadas y/o dopadas, así como cualquier otro tipo de catalizador ácido adaptado a la deshidratación del glicerol en acroleína y que presenta una resistencia a la atrición suficiente para emplearse en lecho fluidizado. Según una de estas variantes de la invención, el catalizador se selecciona entre los heteropoliácidos soportados o no, dopados por al menos un metal seleccionado de entre Cs, Rb, Ca, Fe, Zr, La, Hf y Bi.

30 La presente invención permite producir continuamente acroleína a partir de glicerol o de glicerina en periodos de duración muy largos. Las propiedades particulares de los lechos fluidizados permiten conservar composiciones altamente particionadas de la fase gaseosa en cada zona. El catalizador que circula muy rápidamente entre las dos zonas, inferior y superior, sufre, por lo tanto, incesantes ciclos de desactivación-regeneración muy cortos. Por lo tanto, es posible ajustar los parámetros de operación de funcionamiento del lecho fluidizado para optimizar el proceso de deshidratación/regeneración. En particular, el tiempo de contacto entre partículas y gas se controlará por la altura del lecho fluidizado en el reactor. La productividad elevada de acroleína del catalizador se mantiene ajustando la presión parcial de oxígeno en el gas de fluidización con el fin de que su consumo sea total justo al nivel de la inyección del glicerol o de la glicerina. De este modo, ni el glicerol o la glicerina, ni la acroleína formada, están en presencia de oxígeno y pueden degradarse por oxidación como en el caso de una coalimentación inerte/oxígeno en lecho fijo que genera efectos adversos en la selectividad. Desde el punto de vista térmico, el funcionamiento es igualmente muy favorable puesto que las calorías generadas por la combustión del coque sirven para la reacción de deshidratación del glicerol ligeramente endotérmica. Además, el procedimiento descrito en la presente invención disfruta de las ventajas del lecho fluidizado, a saber: un muy buen contacto gas-sólido que favorece los intercambios de materia y de energía entre las dos fases; una excelente homogeneidad de temperatura y de concentración en el conjunto del volumen de reacción y origen de una pequeña pérdida de carga. Por otra parte, en un lecho fluidizado, la retirada del catalizador irreversiblemente desactivado y la adición de un catalizador nuevo puede realizarse sin detener la producción.

45 La invención se refiere también a 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, de los ésteres de estos últimos o del 2-oxo-4-metiltiobutanoico KMB, a partir de acroleína, procedimiento en el que la acroleína se obtiene por deshidratación catalítica tal como se describió anteriormente.

50 La invención tiene aún por objeto el uso para la obtención continua de acroleína por deshidratación catalítica del glicerol o de la glicerina, en presencia de un catalizador ácido, de un reactor de lecho fluidizado, dicho reactor respondiendo a las características descritas anteriormente para implementar el procedimiento de la invención.

La presente invención se expone y se ilustra ahora en mayor detalle y con apoyo de las figuras 1 a 4 y los ejemplos 1, 2, 3 y 4 siguientes:

55 la figura 1 representa el esquema de un reactor de lecho fluidizado, según una variante de la invención y tal como se utiliza en el ejemplo 2.

La figura 2 es un diagrama que representa la conversión del glicerol y la selectividad de acroleína en función del tiempo de reacción, observados en el catalizador 20 en peso. %H₄SiW₁₂O₄₀/Q-10 trabajando en lecho fijo y, siendo el objeto del ejemplo 1 que ilustra los inconvenientes de la técnica anterior.

La figura 3 es un diagrama que representa la conversión del glicerol y la selectividad de acroleína en función del tiempo de reacción con regeneración periódica alterna en el catalizador 20 en peso. %H₄SiW₁₂O₄₀/Q-10 que

trabajan en lecho fijo y, siendo el objeto del ejemplo 1.

En las figuras 2 y 3:

se representa la conversión del glicerol (primeras barras)

☒ representa la selectividad de acroleína (segundas barras)

5 □ representa la selectividad de acetol (barras por encima de las segundas barras)

La figura 4 es un diagrama que representa la evolución en el transcurso del tiempo de la conversión del glicerol en el mismo reactor, en función del gas de fluidización utilizado.

Un ejemplo de reactor que puede usarse para llevar a cabo la presente invención está presente en la figura 1. Se constituye (de abajo a arriba) de una base 1 cónica que sirve de difusor de gas, de un primer distribuidor 6 poroso de gas de fluidización; de una parte 2 cilíndrica que contiene un sólido fluidizable o no, rodeado por un sistema de calentamiento de gas, que puede alcanzar una temperatura que va hasta los 800 °C; de un segundo distribuidor 7 de gas poroso; de un reactor 3 cilíndrico que comprende dos tomas de presión y de temperatura, no representadas, que pueden servir de sistema de toma de muestra de gas; de una parte 5 de desprendimiento del sólido que permite evitar el arrastre del catalizador seguido de un ciclón que sirve para recuperar las posibles partículas finas formadas; de un sistema 4 de inyección de la mezcla de reacción. Este sistema 4 se desliza verticalmente para poder regular la altura de inyección en el lecho fluidizado y, de este modo, crear las dos zonas en el seno del lecho fluidizado (zona de catálisis ácida y zona de descoquización del catalizador) en el lugar deseado. La solución de glicerol o de glicerina se inyecta preferentemente tras haberse vaporizado previamente. El sistema de inyección se concibe para controlar el régimen de circulación del fluido que lo atraviesa y, de este modo, optimizar el contacto gas-sólido en su extremo.

Ejemplo 1 (comparativo): deshidratación catalítica del glicerol en acroleína según un procedimiento de la técnica anterior

La reacción primero se lleva en el reactor de lecho fijo con un catalizador heteropoliácido (diámetro de las partículas 221 µm, superficie específica = 218 m²/g) depositado en sílice.

25 El catalizador se sintetiza de la siguiente manera:

Un reactor de tipo autoclave se llena con 20 ml de agua destilada y 1,6 g de soporte de sílice de tipo Cariact Q10 (FUJI SILYSIA CHEMICAL). Tras haber cerrado el reactor, el sistema de agitación se enciende y la temperatura se fija a 45 °C. Una solución de 0,4 g de H₄SiW₁₂O₄₀ disuelta en 5 ml de agua destilada se añade al reactor con ayuda de un tubo de inmersión a una velocidad de 1 ml/min. Después de la adición, la mezcla se agita durante 30 h adicionales antes de transferirse en un matraz con el fin de evaporar el disolvente a 70 °C bajo vacío usando un evaporador giratorio. El polvo obtenido se seca en un horno a 70 °C durante 8 horas.

La reacción catalítica de ensayo se efectúa a 250 °C con 300 mg de catalizador colocados en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable (15 mm de diámetro interior, longitud de 120 mm). El flujo de reacción se compone de una solución acuosa de glicerol a 10 % en peso alimentada por una bomba HPLC a razón de 1,5 m/h. La solución se evapora a 210 °C y se diluye en helio (30 ml/min) antes de introducirse en el reactor. Los productos de reacción se condensan en trampas frías cada hora durante las 5 primeras horas bajo flujo, después, una vez más tras 24 h de reacción. La duración de recuperación de los productos obtenidos en la trampa es de una hora. Los productos condensados se analizan por HPLC. Los resultados se presentan en la Figura 2.

40 Se constata una disminución importante de los rendimientos catalíticos con el tiempo de reacción. De este modo, después de 24 horas bajo flujo, las selectividades de acroleína y la conversión del glicerol se reducen ambas en gran medida, 46 % y 29 % respectivamente, en razón de la coquización importante en la superficie del catalizador.

En un segundo tiempo, la reacción se lleva a cabo alternando una alimentación constituida de una solución acuosa de glicerol a 10 % en peso y una alimentación constituida de aire (7 Nml/min). La relación entre las duraciones de cada fase es de 1. Los resultados obtenidos están presentes en la figura 3.

45 Una regeneración rápida permite, por lo tanto, que un catalizador conserve excelentes rendimientos, 89 % de conversión de media y 85 % de selectividad de media, durante un largo periodo (120 h en este ejemplo).

Ejemplo 2: deshidratación catalítica del glicerol en acroleína según la invención

En una de las realizaciones posibles de la presente invención, las dimensiones del reactor son las siguientes

- 50 - la parte (1) cónica del reactor presenta una entrada baja para el gas de 6,32 mm de diámetro y de 20 mm de largo. La altura total de la parte 1 cónica es de 85 mm con un diámetro interno en su parte más larga de 50 mm y en su parte más estrecha de 6,32 mm;
- la parte 2 cilíndrica que sirve para calentar el gas mide 255 mm de altura y presenta un diámetro interno de

50 mm;

- de la misma manera, el cuerpo del reactor 3 presenta un diámetro interno de 50 mm con una altura de 700 mm;
- finalmente, la parte 5 de desprendimiento mide 270 mm de altura, posee un diámetro interno de 50 mm para la parte baja y de 90 mm para la parte alta.

5 Los productos de reacción se recuperan en una trampa fría y en seguida se analizan en HPLC. Los compuestos no condensables se analizan en línea por espectrometría de masa y cromatografía en fase gaseosa.

Ejemplo 3: deshidratación catalítica del glicerol en acroleína según la invención

10 En el reactor del ejemplo 2 se colocan 5 g del catalizador del ejemplo 1 (diámetro de las partículas 221 μm , superficie específica= 218 m^2/g) mezclados con 76 g de soporte de sílice de tipo Cariact Q10 (Fuji Silysia Chemical) de 293 μm de diámetro. El conjunto se fluidiza, ya sea por un flujo de dinitrógeno, o bien por un flujo de aire, inyectado a razón de 90 l/h (275 °C, P_{atm}).

0,04 ml/min de una solución acuosa de glicerol a 20 % en masa diluido por 5,5 l/h (275 °C, P_{atm}) de dinitrógeno se inyectan en 3 cm por encima del distribuidor de gas de fluidización. Dicho lecho fluidizado se mantiene a 275 °C y a presión atmosférica.

15 En la primera parte de la experiencia el dinitrógeno se utiliza como gas de fluidización. La figura 4 muestra una disminución progresiva de la conversión del glicerol de 98 % inicialmente a 78 % tras 21 h bajo flujo de reacción. Este fenómeno de desactivación está ligado a la formación de coque en la superficie del catalizador, impidiendo de este modo el acceso del glicerol a lugares ácidos activos. En un segundo tiempo, cualquier otro parámetro permaneciendo igual por otro lado, el dinitrógeno se sustituye con aire, tal como gas de fluidización. Los resultados muestran que la conversión en glicerol va inmediatamente al 92 % y permanece estable en este valor muy elevado durante las 25 h siguientes. Cuando se vuelve a encender de nuevo el flujo de dinitrógeno, la caída de la conversión no es inmediata, lo que demuestra una regeneración eficaz del catalizador por combustión del coque formado en la superficie del catalizador. Evidentemente, en ausencia de oxígeno en el lecho fluidizado, el fenómeno de coquización conduce de nuevo a una desactivación progresiva del catalizador, como se observó anteriormente. Los ciclos de coquización/regeneración pueden reproducirse sin alteración de los rendimientos del catalizador.

Ejemplo 4: deshidratación catalítica del glicerol en acroleína según la invención

30 En el reactor del ejemplo 2 se colocan 5 g del catalizador del ejemplo 1 (diámetro de las partículas 221 μm , superficie específica= 218 m^2/g) mezclados con 76 g de soporte de sílice de tipo Cariact Q10 (Fuji Silysia Chemical) de 293 μm de diámetro. El conjunto se fluidiza por un flujo de dinitrógeno inyectado a razón de 90 l/h (275 °C, P_{atm}). 0,04 ml/min de una solución acuosa de glicerol a 20 % en masa diluido por 5,5 l/h (275 °C, P_{atm}) de dinitrógeno se inyecta durante 2 h a 3 cm por encima del distribuidor de gas de fluidización. Dicho lecho fluidizado se mantiene a 275 °C y a presión atmosférica. Este pretratamiento asegura la formación de una capa de coque en la superficie del catalizador. Después de parar la alimentación de glicerol, un periodo de purga por dinitrógeno se respeta con el fin de evacuar las posibles trazas de glicerol que quedan en el reactor. El dinitrógeno se sustituye entonces por aire, tal como gas de fluidización. La temperatura se mide con ayuda de tres termopares colocados en la parte baja, en el medio y en la parte alta del reactor de lecho fluidizado. Antes de pasar bajo el aire, las 3 temperaturas son iguales a 275°C \pm 2°C. Tras la inyección del aire hay una evolución del perfil de temperatura en el lecho fluidizado. En sus máximas temperaturas registradas en la parte baja, en el medio y en la parte alta del lecho fluidizado son de 293 °C, 278 °C y 279 °C respectivamente. Estos estudios muestran que la combustión del coque, muy exotérmica, se opera en la parte baja del lecho fluidizado. Tras algunos minutos, las tres temperaturas vuelven a ser iguales al valor nominal (es decir, 275 °C) demostrando buena homogeneidad del lecho fluidizado y de la combustión rápida del coque. Esta combustión se confirma igualmente por un pico de CO₂ detectado en el efluente del reactor en el momento de esta experiencia (análisis realizado por espectrometría de masa).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo de obtención de acroleína por deshidratación catalítica de glicerol o de glicerina, en presencia de un catalizador ácido, **caracterizado porque** comprende la regeneración concomitante de dicho catalizador y **porque** se realiza en un reactor de lecho fluidizado, comprendiendo dicho reactor dos zonas, una primera zona o zona inferior, llamada de regeneración del catalizador, en la que un gas de fluidización que comprende oxígeno se introduce en una segunda zona o zona superior, llamada de reacción, en la que el glicerol o la glicerina se introduce y se convierte en acroleína, estando dicha zona de reacción libre de oxígeno.
- 5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el glicerol o la glicerina se introduce en forma de una solución acuosa en una concentración que varía del 10 al 90 % en peso.
- 10
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** la solución de glicerol o de glicerina se introduce en forma vaporizada.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el catalizador ácido se selecciona de entre zeolitas, fosfatos, heteropoliácidos, opcionalmente soportados y/o dopados, catalizadores de tipo óxidos, óxidos soportados o, incluso, de tipo circonas modificadas y/o dopadas.
- 15
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el catalizador se selecciona de entre los heteropoliácidos soportados o no, dopados por al menos un metal seleccionado de entre Cs, Rb, Ca, Fe, Zr, La, Hf y Bi.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la temperatura de deshidratación varía entre 180 a 500 °C.
- 20
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el gas de fluidización se selecciona de entre aire, O₂ y una mezcla de O₂-N₂ que contiene hasta un 21 % molar de dioxígeno.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el gas de fluidización se calienta a una temperatura que varía de 180 a 800 °C.
- 25
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la presión varía de la presión atmosférica a 10 bares.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la zona superior del reactor comprende, de abajo a arriba, i) una parte de introducción del glicerol o de la glicerina, ii) una parte de reacción por deshidratación catalítica del glicerol y, iii) una parte de desprendimiento de las partículas sólidas finas formadas.
- 30
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la zona inferior del reactor comprende una parte cónica de introducción del gas de fluidización.
- 35
12. 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, de los ésteres de estos últimos o del 2-oxo-4-metiltiobutanoico KMB, a partir de acroleína, **caracterizado porque** implementa un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 40
13. Uso para la obtención continua de acroleína por deshidratación catalítica de glicerol o de glicerina, en presencia de un catalizador ácido, de un reactor de lecho fluidizado, comprendiendo dicho reactor dos zonas, una primera zona o zona inferior, llamada de regeneración del catalizador en la que un gas de fluidización que comprende oxígeno se introduce en una segunda zona o zona superior, llamada de reacción en la que el glicerol se introduce, estando dicha zona de reacción libre de oxígeno.

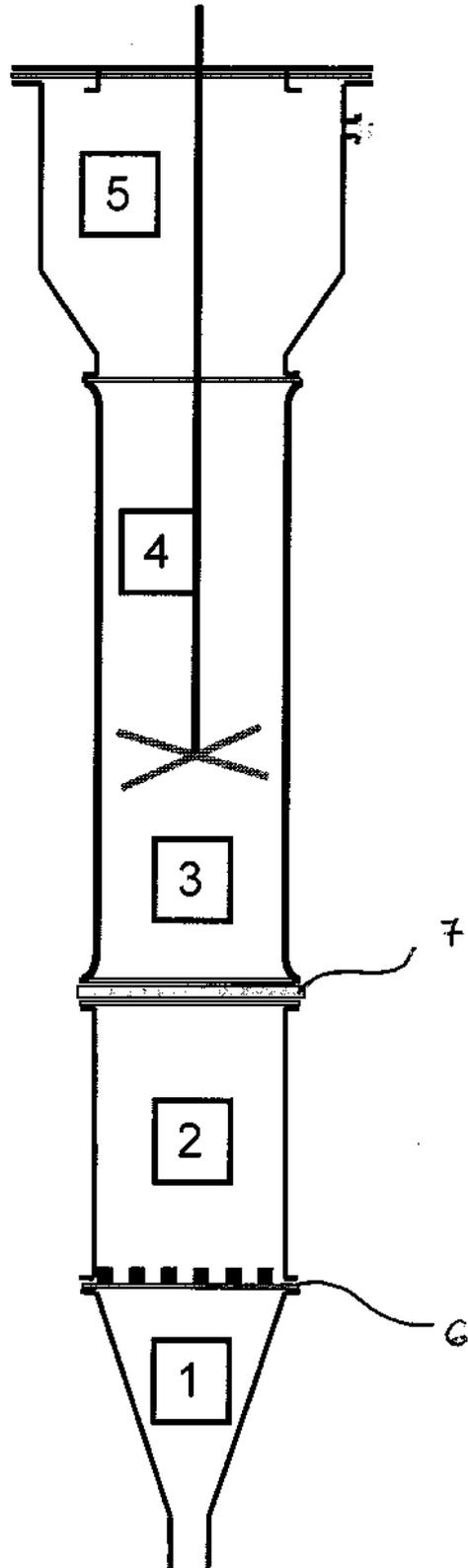


FIGURA 2

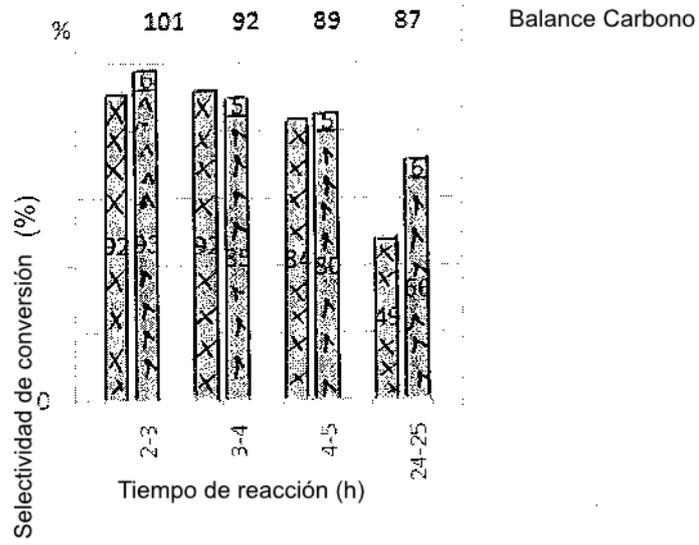


FIGURA 3

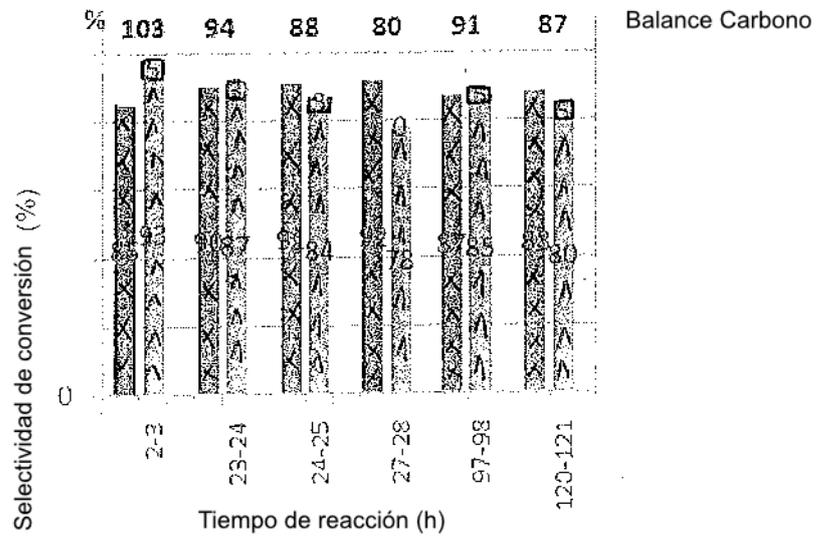


FIGURA 4

