(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 702 754**

(51) Int. CI.:

C07C 45/52	(2006.01)	***B01J 23/10***	(2006.01)
C07C 47/22	(2006.01)	***B01J 23/20***	(2006.01)
C07C 319/18	(2006.01)	***B01J 23/30***	(2006.01)
C07C 323/22	(2006.01)	***B01J 23/34***	(2006.01)
C07C 319/20	(2006.01)		
C07C 323/52	(2006.01)		
C07C 323/58	(2006.01)		
C07C 323/60	(2006.01)		
B01J 21/06	(2006.01)		
B01J 21/08	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2011 PCT/FR2011/051375**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2011 WO11157959**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2011 E 11736123 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2582652**

(54) Título: **Procedimiento de preparación de acroleína a partir de glicerol o de glicerina**

(30) Prioridad:

17.06.2010 FR 1054794

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2019

(73) Titular/es:

ADISSEO FRANCE S.A.S. (50.0%)
Immeuble Antony Parc II 10, place du Général de Gaulle
92160 Antony, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (50.0%)

(72) Inventor/es:

LAURIOL-GARBEY, PASCALINE;
BELLIERE-BACA, VIRGINIE;
LORIDANT, STÉPHANE y
MILLET, JEAN-MARC

(74) Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

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 acroleína a partir de glicerol o de glicerina.

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

Se entiende por glicerol, un glicerol purificado o no, preferentemente procedente de la biomasa, y en particular un glicerol altamente purificado o parcialmente purificado. Un glicerol purificado posee una pureza superior o igual al 98%, obtenido por destilación de glicerina. Un glicerol no purificado o solamente purificado de manera parcial podrá estar en solución en metanol cuando procede, por ejemplo, de una transesterificación de triglicéridos, como se describe a continuación. Se entiende por glicerina, en particular, una glicerina de origen natural, procedente de la hidrólisis de aceites vegetales y/o de grasas animales, o una glicerina de origen sintético, procedente del petróleo, más o menos purificada o refinada, o bien bruta. A título de ejemplo, una glicerina bruta tiene un título comprendido entre el 80 y el 85%. Así, en la continuación de la descripción, se hará referencia principalmente a la conversión de un glicerol o de una glicerina procedente de la biomasa, pero por supuesto la invención no se limita a ello y su interés se extiende a todos los gliceroles y glicerinas, sea cual sea su origen y sus grados de pureza.

El agotamiento progresivo de las energías fósiles lleva a las industrias a considerar la utilización de materias primas renovables procedentes de la biomasa para la producción de carburantes. En este contexto, el biodiesel es un carburante producido a partir de aceite vegetal o animal.

Este producto goza de un aura ecológica debido a un balance de CO_2 claramente favorable con respecto a las energías fósiles. El diester® (o EMVH, ésteres metílicos de aceites vegetales) es un biodiesel fabricado por transesterificación de los triglicéridos presentes en los líquidos oleaginosos, en particular los aceites vegetales de palma, colza y girasol, por metanol. Esta transesterificación coproduce aproximadamente y según los procedimientos considerados, 100 kg de glicerol por tonelada de diester®. La parte no lipídica de la materia prima utilizada, las tortas, se aprovecha principalmente en la alimentación animal.

Este biodiesel se utiliza en mezcla en el gasóleo. Las normativas europeas 2001/77/EC y 2003/30/EC, que se aplicarán en un futuro próximo, proyectan introducir el 7% en 2010 y el 10% para el 2015 de diester® en los gasóleos. Este aumento sustancial de la cantidad de biodiesel producido generará unas cantidades importantes de glicerol equivalentes a varios centenares de miles de toneladas/año.

Ya se han registrado alrededor de 1500 utilizaciones del glicerol, entre las cuales las siguientes ilustran, a título de ejemplo, su presencia en numerosas y diversas formulaciones:

- hidratantes en farmacia (en los supositorios y los jarabes) o en cosmetología en las cremas hidratantes, los jabones con glicerina, los dentífricos,
- disolventes en la industria alimentaria,
- plastificantes o lubricantes en la industria química.

Estas aplicaciones resultarán claramente insuficientes para absorber las cantidades de glicerol que se coproducirán con los biodiéseles y aunque en progresión, el mercado convencional del glicerol (jabones, farmacia, etc.) tampoco podrá absorber un excedente de este tipo. Por lo tanto, es vital encontrar nuevas aplicaciones que permitan aprovechar enormes volúmenes de glicerol.

Ante esta constatación, se han estudiado numerosas salidas estos últimos años (véase M. Pagliaro *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. (2007) 46, 4434 - 4440 así como M. Pagliaro, M. Rossi: The Future of Glycerol, RSC Publishing, Cambridge (2008)) con, en particular, las seis vías de aprovechamiento siguientes:

- conversión en 1,3-propanodiol y en 1,2-propanodiol, en particular utilizados como monómeros de base en la síntesis de los poliésteres y poliuretanos,
- conversión en monoésteres para la química de los lubricantes,
- conversión en poligliceroles empleados como agentes emulsionantes, aditivos alimentarios,
- conversión en acroleína (por deshidratación) y ácido acrílico (por deshidratación y oxidación),
- aprovechamiento directo como aditivos para la alimentación animal.

La acroleína y el ácido acrílico se producen tradicionalmente por oxidación controlada en fase gaseosa del

propileno por el oxígeno del aire en presencia de catalizadores a base de óxidos de molibdeno y/o bismuto. La acroleína así obtenida puede o bien ser integrada directamente en un procedimiento en dos etapas de fabricación de ácido acrílico, o bien ser utilizada como intermediario de síntesis. La producción de estos dos monómeros está, por lo tanto, estrechamente relacionada con el propileno que, principalmente, se fabrica por vapocraqueo o craqueo catalítico de cortes petrolíferos.

Los mercados de la acroleína, uno de los más simples de los aldehídos insaturados, y del ácido acrílico son gigantescos ya que estos monómeros entran en la composición de numerosos productos de masa.

Por otro lado, la acroleína, compuesto altamente reactivo debido a su estructura, encuentra numerosas aplicaciones, en particular como intermedio de síntesis. Se utiliza muy particularmente como intermediario clave que entra en la síntesis de la D,L-metionina y de su derivado hidroxi-análogo, el ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico (HMTBA). Estos aditivos alimentarios se emplean masivamente ya que entran en la composición de complementos alimentarios indispensables para el crecimiento de los animales (aves de corral, cerdos, rumiantes, pescados, etc.). En un cierto número de casos, puede ser provechoso poder aumentar, incluso asegurar, las capacidades de producción de las unidades industriales existentes diversificando la materia prima implicada. Parece por lo tanto muy particularmente interesante poder aumentar la productividad en acroleína, reduciendo al mismo tiempo la dependencia frente a este recurso procedente del petróleo que es el propileno.

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

$$HO\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}OH \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}CHO + 2H_2O$$

El glicerol (también denominado glicerina) se conoce desde hace mucho tiempo como una fuente de acroleína (transformación térmica), es un producto que se encuentra ampliamente en la naturaleza, en forma de ésteres (triglicéridos), en particular en todos los aceites y las grasas animales o vegetales, lo cual hace del mismo un reactivo de partida disponible en cantidad y utilizable por eso industrialmente. Es conocido efectivamente que el glicerol se descompone para dar acroleína cuando se lleva a unas temperaturas superiores a 280ºC. Esta reacción débilmente selectiva se acompaña de la formación de numerosos subproductos de los cuales el acetaldehído, la hidroxiacetona, además de los productos de oxidación total CO, CO_2. 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 complejo. Por otro lado, estas impurezas, principalmente los derivados aromáticos, son frecuentemente el origen de formación de coque en la superficie del catalizador que contamina este último a lo largo del tiempo; es necesario con frecuencia regenerar el catalizador de manera que se encuentre una actividad catalítica satisfactoria.

Numerosos investigadores universitarios e industriales han analizado esta reacción. Se ha considerado, en particular, utilizar agua supercrítica como medio de reacción. La utilización de disolvente supercrítico a escala industrial sigue siendo difícil para un procedimiento continuo debido a infraestructuras particularmente pesadas que exigen unas autoclaves que funcionan bajo presión muy alta. Por el contrario, se vuelve factible la implantación de un procedimiento continuo o discontinuo si se identifica un sistema catalítico eficaz, selectivo y resistente.

Ante el creciente interés de esta alternativa química, la bibliografía menciona un gran número de estudios relativos a la utilización de los sistemas catalíticos basados en unos heteropoliácidos fosfo- o silico-túngsticos soportados, unos óxidos mixtos y unas zeolitas, utilizables para unos procedimientos continuos o discontinuos en fase líquida o gaseosa.

Así, los documentos WO-A-2006087083 y WO-A-2006087084 describen un procedimiento de deshidratación catalítica de glicerol en acroleína en fase gaseosa, en presencia de oxígeno molecular y de un catalizador muy ácido seleccionado de entre unas zeolitas, el Nafion®, unos óxidos de metales seleccionados de entre el aluminio, el circonio, el titanio, el niobio, el tántalo, el silicio, impregnados por unas funciones ácidas en forma de grupos sulfatos, boratos, tungstatos, silicatos y fosfatos.

El documento WO-A-2007132926 divulga un procedimiento de conversión del glicerol en acroleína en presencia de un catalizador seleccionado de entre unos metalosilicatos cristalinos tales como unas zeolitas de tipo estructural MFI o BEA, que comprende silicio y un elemento seleccionado preferentemente de entre Al, Fe y Ga.

El documento FR 2 920 767 A1 describe un procedimiento de obtención de acroleína o de ácido acrílico a partir de glicerol, en particular procedente de EMVH. El glicerol en solución acuosa se vaporiza y se pone en contacto en fase gaseosa con un catalizador sólido de deshidratación o de oxideshidratación, en lecho fluidizado. El catalizador empleado se selecciona de entre cualquier catalizador adaptado, en particular zeolitas, compuestos Nafion®, alúminas cloradas, ácidos y sales de ácidos fosfotúngsticos y/o silicotúngsticos y unos óxidos metálicos

impregnados de funciones ácidas. Se ilustra en particular un catalizador de tipo W/ZrO_2-Si. Este catalizador consiste en óxido de tungsteno y óxido de circonio, que después se recubre de sílice.

Asimismo, el documento US 2008/214384 A1 que se refiere a la misma reacción, utiliza un catalizador ácido, a base de tungsteno, por ejemplo un catalizador que consiste en montmorillonita, un óxido de tungsteno y un óxido de circonio. Este documento describe un procedimiento de regeneración de este catalizador después de que haya servido en la reacción de deshidratación del glicerol en acroleína en la que ha perdido actividad y/o selectividad. Esta regeneración se realiza por exposición de dicho catalizador solo, es decir en ausencia de cualquier entidad implicada en la deshidratación, a una atmósfera oxidante o reductora.

Estos catalizadores adolecen del inconveniente de perder rápidamente su reactividad y/o su selectividad. Su proceso de regeneración es generalmente largo y no se puede realizar frecuentemente *in situ*. A título de ilustración, el catalizador a base de montmorillonita, de óxido de tungsteno y de óxido de circonio ilustrado en el documento US 2008/214384 A1 presenta el comportamiento siguiente:

- al cabo de 5 horas bajo mezcla de reacción, la reactividad del catalizador disminuye en gran medida;
- el catalizador no se puede regenerar *in situ*, se regenera efectivamente por un flujo de aire con la exclusión de cualquier otra entidad;
- su regeneración es larga, del orden de 5 horas.

La invención tiene como objetivo resolver los problemas encontrados con los catalizadores utilizados habitualmente en la reacción de deshidratación del glicerol en acroleína.

El objeto de la presente invención se basa en la realización de catalizadores resistentes, activos, selectivos y regenerables, que permiten producir acroleína directamente a partir de glicerol o de glicerina, en particular procedente de la biomasa.

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

Esta posibilidad es particularmente ventajosa para sintetizar la metionina o sus análogos, como su hidroxi-análogo (HMBTA), directamente a partir de la biomasa.

Así, 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), los ésteres del HMTBA como el éster isopropílico, el ácido 2-oxo-4-metiltiobutanoico, a partir de acroleína.

La metionina, el HMBTA y los ésteres de éste y 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 subproductos de la reacción de oxidación, en particular unos ácidos, aldehídos y alcoholes.

Con respecto a los procedimientos conocidos, se aporta, según la invención descrita, un procedimiento de preparación de acroleína a partir de glicerol o de glicerina, por deshidratación catalítica del glicerol en presencia de un catalizador que, al mismo tiempo que permite convertir la totalidad del glicerol de partida, puede al mismo tiempo ser regenerado muy fácilmente y posee una larga vida útil. Los autores de la invención han descubierto que este catalizador es a base de óxido de circonio y que su fase activa consiste en por lo menos:

un óxido de silicio, un óxido de circonio, un óxido de metal M que es el tungsteno y un óxido de otro metal M que es el titanio.

Los óxidos antes citados son constitutivos de la fase activa de los catalizadores de la invención, es decir que contribuyen directamente a las propiedades catalíticas del catalizador. A título de ejemplo, un óxido metálico que actúa sobre la selectividad del catalizador y/o sobre su textura (tamaño de poro, tamaño de cristalito, superficie específica) es constitutivo de la fase activa; por el contrario, un óxido metálico que tiene sólo el papel de ligante entre las partículas de la fase activa, no podría ser considerado como constitutivo de la fase activa según la invención.

Así, la invención se refiere a un procedimiento de obtención de acroleína a partir de glicerol o de glicerina, en presencia de un catalizador tal como se ha definido anteriormente, y la utilización de este catalizador, para convertir glicerol o glicerina en acroleína. Un catalizador de la invención permite una conversión controlada del glicerol o de la glicerina en acroleína, es decir que no favorece la conversión hasta el ácido acrílico. Con este fin,

un catalizador preferido de la invención no comprende, o no comprende en proporción mayoritaria en peso con respecto a cada uno de los demás óxidos que lo constituyen, óxido de molibdeno y/u óxido de cobre.

Es por ello que la invención se refiere también a la utilización de por lo menos cualquiera de los catalizadores tales como se han definido anteriormente para convertir glicerol o glicerina en acroleína.

Se puede preparar el catalizador de diversas maneras (coprecipitación, síntesis hidrotermal, etc.). Se ha descrito un procedimiento eficaz en las patentes FR 2 907 444 A1 y FR 2 907 445 A1.

El catalizador definido anteriormente puede además responder a las características preferidas siguientes, consideradas solas o en combinación:

- la relación molar Zr/suma de los demás elementos constitutivos de dichos catalizadores, es decir seleccionados de entre Si, Zr y M, varía de 0,5 a 200, más ventajosamente, varía de 1 a 100.

Como se ha mencionado anteriormente, el catalizador de la invención presenta la ventaja de poder ser regenerado fácilmente, y esto sin que se vean afectados el rendimiento de la deshidratación, ni la selectividad en acroleína.

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, a saber un procedimiento en lecho fijo, un procedimiento en lecho fluidizado o un procedimiento en lecho fluidizado circulante. En los dos primeros procedimientos, en lecho fijo o en lecho fluidizado, la regeneración del catalizador puede ser separada de la reacción catalítica. Se puede llevar a cabo, por ejemplo, *ex situ* mediante los métodos de regeneración convencionales, como la combustión bajo aire o 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 similares a las condiciones de reacción del procedimiento.

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 frente a la diferencia significativa de los puntos de ebullición del glicerol (290ºC) y de la acroleína (53ºC). Se puede también considerar razonablemente 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. Las condiciones experimentales de la reacción en fase gaseosa son preferentemente una temperatura comprendida entre 250 y 400ºC a una presión comprendida entre 1 y 10 bares. En fase líquida, la reacción se realiza entre 150 y 350ºC y a una presión que puede ir de 3 a 70 bares.

Otra ventaja del procedimiento de la invención se basa en la forma del glicerol o glicerina 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%, mejor 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 gravan el rendimiento en acroleína, como la formación de los éteres de glicerol o de las reacciones de acetalización entre la acroleína producida y el glicerol no convertido. Por otro lado, la solución de glicerol no debe ser demasiado diluida, 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 en la salida de reacción para vaporizar el flujo de glicerol suministrado al reactor.

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), de los ésteres de este último, en particular el éster isopropílico, y el ácido 2-oxo-4-metiltiobutanoico (KMB) a partir de acroleína, que comprende la etapa de deshidratación del glicerol o glicerina en acroleína según la invención. Comparativamente con el procedimiento convencional de fabricación de la acroleína por la 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 su hidroxianálogo, se podrá considerar purificar la acroleína según las técnicas conocidas por el experto en la materia.

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, se pone el MMP en contacto con 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, a su hidroxianálogo (HMTBA), a los ésteres de este último, o a su oxoanálogo (KMB). Todas estas etapas a contar desde la síntesis de la acroleína son bien conocidas por el experto en la materia.

La presente invención se describe ahora más en detalle y se ilustra con los ejemplos y la figura siguientes sin limitar sin embargo su alcance.

La figura presenta la evolución de la conversión en glicerol y de la selectividad en acroleína correspondiente a lo largo del tiempo, sobre el catalizador E descrito en el ejemplo 4; el E es un catalizador de la invención, los catalizadores F y G son unos catalizadores de la técnica anterior. El tiempo indicado para cada punto es el del final de una extracción que corresponde a una captura durante una hora. Las condiciones de reacción y los métodos de cálculo utilizados por la conversión y la selectividad en acroleína se describen más adelante.

Esta figura se lee con el apoyo de la leyenda siguiente:

- conversión en glicerol sobre catalizador E (Δ), F (◊) o G (○)
- selectividad en acroleína sobre catalizador E (▲), F (♦) o G (●)

Se describen a continuación las condiciones de reacción y los métodos de cálculo de la conversión y de la selectividad en acroleína.

La reacción de deshidratación del glicerol se lleva a cabo sobre los catalizadores indicados, a presión atmosférica, en un reactor recto de lecho fijo de un diámetro de 18 mm. Se coloca el reactor en un horno que permite mantener el catalizador a la temperatura de reacción que es de 300ºC. El volumen de catalizador cargado en el reactor es de 4,5 ml, lo cual da una altura de lecho de aproximadamente 1,8 cm. El reactor es alimentado con un caudal de 3,77 g/h de solución acuosa al 20% en peso de glicerol. Se vaporiza la solución acuosa de glicerol gracias a un evaporador C.E.M (Controlled Evaporator Mixer) Bronkhorst® en presencia de un caudal de nitrógeno de 75 ml/min. La proporción relativa molar glicerol/agua/nitrógeno es de 2,3/46,3/51,4. El tiempo de contacto calculado es del orden de 1,9 s es decir una GHSV de 1930 h^{-1}. El tiempo de contacto se define de la siguiente manera:

$$\text{Tiempo de contacto} = \text{Volumen catalizador} \times P_{atm} / (\text{caudal molar total} \times \text{temperatura} \times R)$$

con P_{atm} = 101325 Pa, temperatura = 25ºC y el caudal molar total = caudal molar del glicerol + caudal molar del agua + caudal molar del gas inerte

Después de la reacción, se condensan los productos. Se utilizaron dos sistemas de condensaciones. Los ejemplos 7 a 10 se obtuvieron con un sistema de tres capturas montadas en serie. La primera captura contiene una masa conocida de agua y se refrigera con hielo picado. Las otras dos capturas contienen etanol y se enfrían mediante un criostato a -25ºC. La duración de la captura es de una hora y el caudal de alimentación no se interrumpe durante los cambios de capturas.

Los productos formados se analizan por cromatografía, se realizan dos análisis para cada extracción:

- los principales productos de la reacción se analizan por cromatografía gaseosa sobre una columna capilar (Nukol, 30 m x 0,53 mm) con un cromatógrafo Shimadzu 2014 provisto de un detector FID. Los productos cuantificados durante este análisis son: la acroleína, el acetaldehído, la acetona, el propionaldehído, la hidroxipropanona, el ácido acético, el alcohol alílico y el fenol;

- el glicerol restante se cuantifica por cromatografía gaseosa con un cromatógrafo Hewlett Packard equipado con un detector FID y con una columna capilar (Carbowax o ZBwax, 30 m x 0,32 mm).

La conversión en glicerol, la selectividad en acroleína y los rendimientos en diferentes productos se definen de la siguiente manera:

$$\text{Conversión en glicerol (\%)} = 100 \times (1 - \text{número de moles de glicerol restantes} / \text{número de moles de glicerol introducidos})$$

$$\text{Selectividad en acroleína (\%)} = 100 \times (\text{número de moles de acroleína producidos} / \text{número de moles de glicerol que han reaccionado})$$

$$\text{Rendimiento en X (\%)} = K \times 100 \times \text{número de moles de X producidos} / \text{número de moles de glicerol introducidos.}$$

con K = 1 si X es la acroleína, la acetona, la hidroxipropanona, el propanal o el alcohol alílico; K = 2/3 si X = acetaldehído o ácido acético y K = 2 si X = fenol.

Ejemplo 1: Preparación y caracterización del catalizador A (fuera de la invención)

Este catalizador es de tipo circona tungstada dopada con sílice. La preparación de este sólido comprende tres etapas. La primera etapa es la síntesis del hidróxido de circonio hidratado por co-precipitación de una solución de oxonitrato de circonio $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (Aldrich, 99%) y de una solución de amoniaco al 28% a pH=8,8. La segunda etapa consiste en estabilizar el hidróxido de circonio hidratado por unas especies silícicas según el procedimiento descrito por Nahas *et al.* (Journal of Catalysis 247 (2007), p51-60). Se coloca el hidróxido de circonio hidratado en un matraz de cristal que contiene una solución de amoniaco cuyo pH se ajusta a 11. La mezcla se calienta a reflujo durante 72 h, y después se filtra y se lava con agua permutada. La última etapa es el intercambio entre el ácido túngstico H_2WO_4 (Aldrich, 99%) disuelto en peróxido de hidrógeno y el hidróxido de circonio. Se disuelve el ácido túngstico en una solución de peróxido de hidrógeno al 35% a 60ºC. La concentración de la solución en ácido túngstico es de 0,04M. Se enfría después la solución de ácido túngstico hasta temperatura ambiente, y se añade lentamente el hidróxido de circonio dopado con sílice. Se filtra el sólido obtenido y después se calcina bajo aire a 650ºC. Su superficie específica es de 40 m^2/g. Se determinaron los contenidos en niobio, silicio y circonio del sólido por ICP-OES. La composición molar W/Si/Zr de este catalizador es 4,7/1,4/93,9.

Ejemplo 2: Preparación y caracterización del catalizador B y C (fuera de la invención)

Se preparan dos catalizadores de tipo circona tungstada dopada con sílice. Se preparan los catalizadores con el mismo protocolo que el del catalizador A pero, en la segunda etapa, se calienta a reflujo la mezcla solamente durante 24 h, y después se filtra y se lava con agua permutada. La concentración de la solución en ácido túngstico es de 0,04M para el catalizador B y de 0,1M para el catalizador C. Sus superficies específicas son respectivamente de 92 y 82 m^2/g. Se determinaron los contenidos en tungsteno, silicio y circonio de los sólidos por ICP-OES. Sus composiciones molares $ZrO_2/SiO_2/WO_3$ son de 90,6/0,7/8,7 para B y 87,3/0,6/12,1 para C.

Ejemplo 3: Preparación y caracterización del catalizador D (no depende de la invención)

El catalizador D es de tipo circona tungstada. Se prepara con el mismo protocolo que el del catalizador B pero sin la segunda etapa, es decir sin adición de sílice. La superficie específica es de 92 m^2/g. Se determinaron los contenidos en tungsteno y circonio del sólido por ICP-OES. La composición molar ZrO_2/WO_3 de este catalizador es 92,5/7,5.

Ejemplo 4: Preparación y caracterización del catalizador E (según la invención)

El catalizador ZrTiSiW según la invención ha sido preparado por Rhodia según el método descrito en la patente FR 2 907 445 A1. La superficie específica de este catalizador ha sido medido mediante el método BET (Brunauer Emmet y Teller) a -196°C sobre un aparato Micromeritics ASAP 2020. Los sólidos son previamente desorbidos a 300°C durante 3 horas bajo un vacío de $5x10^{-5}$ mbares, y es de 105 m^2/g. La composición en peso de óxidos de este catalizador es 54% de ZrO_2, 35% de TiO_2, 7,5% de SiO_2 y 3,5% de WO_3.

Ejemplo 5: Preparación y caracterización del catalizador F (comparativo de la técnica anterior)

El catalizador F es una circona tungstada (89,5% ZrO_2-10,5% WO_3) sintetizada por Daiichi Kigenso (referencia proveedor: Z-1104). La superficie específica de este catalizador es de 77 m^2/g.

Ejemplo 6: Preparación y caracterización del catalizador G (comparativo de la técnica anterior)

El catalizador G es una zeolita H-ZSM-5 proporcionada por Zeochem (ZEOcat PZ-2/5OH). La superficie específica de este catalizador es de 406 m^2/g.

Ejemplo 7: Deshidratación catalítica del glicerol en acroleína: evaluación de los catalizadores E, F y G

La tabla 1 da las prestaciones obtenidas con los catalizadores E, F y G a las 6 horas de reacción.

Tabla 1

	E (invención)	F (comparativo)	G (comparativo)
Conversión del glicerol	100	94	57
Selectividad en acroleína	69	64	65
Rendimiento en acroleína	69	60	37
Rendimiento en acetaldehído	6,5	3,9	0,6
Rendimiento en propionaldehído	5,4	2,8	1,6
Rendimiento en acetona	2,7	1,6	0,0
Rendimiento en alcohol alílico	0,5	0,5	0,2

	E (invención)	F (comparativo)	G (comparativo)
Rendimiento en hidroxipropanona	3,1	6,1	3,0
Rendimiento en fenol	0,8	0,3	-

Esta tabla muestra que, a volumen igual de catalizador, sólo el catalizador E (según la invención) permite una conversión total del glicerol. Además, el catalizador de la invención permite obtener una mejor selectividad en acroleína, ya visible a las 6 h y que se confirma a las 50 h, con un rendimiento en acroleína del 80% para el catalizador E.

El catalizador E es por lo tanto más activo y más selectivo que los catalizadores de la técnica anterior.

Ejemplo 8: Deshidratación catalítica del glicerol en acroleína: Evolución a lo largo del tiempo de las prestaciones de los catalizadores E, F y G

La evolución de las prestaciones de los catalizadores E, F y G a lo largo del tiempo, obtenidas en las mismas condiciones que en el ejemplo 7 se presenta en la figura.

El catalizador E de la invención mantiene una selectividad constante en acroleína y una conversión en glicerol elevada sobre varios días, al contrario que los catalizadores F y G de la técnica anterior que se desactivan considerablemente en menos de 24 h.

El catalizador E de la invención es por lo tanto más activo, más selectivo en acroleína, pero también más estable en el tiempo que los mejores catalizadores reivindicados en la técnica anterior.

Ejemplo 9: Deshidratación catalítica del glicerol en acroleína: evaluación del catalizador A (fuera de la invención)

La tabla 2 da las prestaciones del catalizador A.

Tabla 2

Horas de final de extracción	4	23	42
Conversión del glicerol	98	96	87
Selectividad en acroleína	68	80	83
Rendimiento en acroleína	67	77	72
Rendimiento en acetaldehído	4,2	3,5	2,4
Rendimiento en propionaldehído	3,1	2,4	1,6
Rendimiento en acetona	1,2	1,3	0,9
Rendimiento en alcohol alílico	0,7	0,9	0,6
Rendimiento en hidroxipropanona	5,2	10,9	9,7
Rendimiento en fenol	0,8	0,2	-

Ejemplo 10: Deshidratación catalítica del glicerol en acroleína: evaluación de los catalizadores C, B y D (fuera de la invención)

La tabla 3 da las prestaciones de los catalizadores B, C y D obtenidas. El efecto del silicio añadido como dopante a bajo contenido aparece claramente a través de la comparación de los catalizadores B y D. La comparación de los catalizadores B y C muestra que se pueden obtener unas prestaciones tan buenas o mejores con más tungsteno.

Tabla 3

	catalizador D		catalizador B				catalizador C			
Hora de final de extracción	8	29	8	30	75	97	6	29	71	145
Conversión del glicerol	100	71	100	100	96	94	100	99	95	77
Rendimiento en acroleína	61	50,2	63,2	75,6	75,3	72,6	65,3	74,3	77,7	56,9
Rendimiento en acetaldehído	4,9	2,5	7,4	6,8	5,1	4,3	7,3	6,0	4,0	1,9
Rendimiento en propionaldehído	5,7	4,0	5,3	4,7	3,7	3,4	4,6	3,7	3,0	1,4
Rendimiento en acetona	1,9	0,7	2,5	2,6	2,3	2,0	2,7	3,0	2,2	1,0
Rendimiento en alcohol alílico	0,4	0,9	-	0,5	0,8	1,1	0,6	0,2	0,5	0,8
Rendimiento en hidroxipropanona	3,6	8,6	0,9	4,9	7,9	9,0	4,5	4,1	8,2	9,1
Rendimiento en fenol (%)	1,1	0,1	1,8	0,8	0,3	0,2	1,7	0,4	0,1	-

Masa de catalizador, utilizada en las condiciones estándares: 6,96 g.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de acroleína a partir de glicerol, o de glicerina, caracterizado por que se realiza la deshidratación del glicerol o glicerina en presencia de un catalizador a base de óxido de circonio y cuya fase activa consiste en por lo menos un óxido de silicio, un óxido de circonio, un óxido de metal M que es el tungsteno y un óxido de otro metal M que es el titanio.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la relación molar Zr/suma de los elementos Si, Ti y M, diferentes de Zr varía de 0,5 a 200.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que dicha relación molar varía de 1 a 100.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el glicerol está en solución acuosa, en una concentración de por lo menos un 1% en peso.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la concentración de la solución acuosa en glicerol varía del 10 al 50% en peso.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se regenera el catalizador.

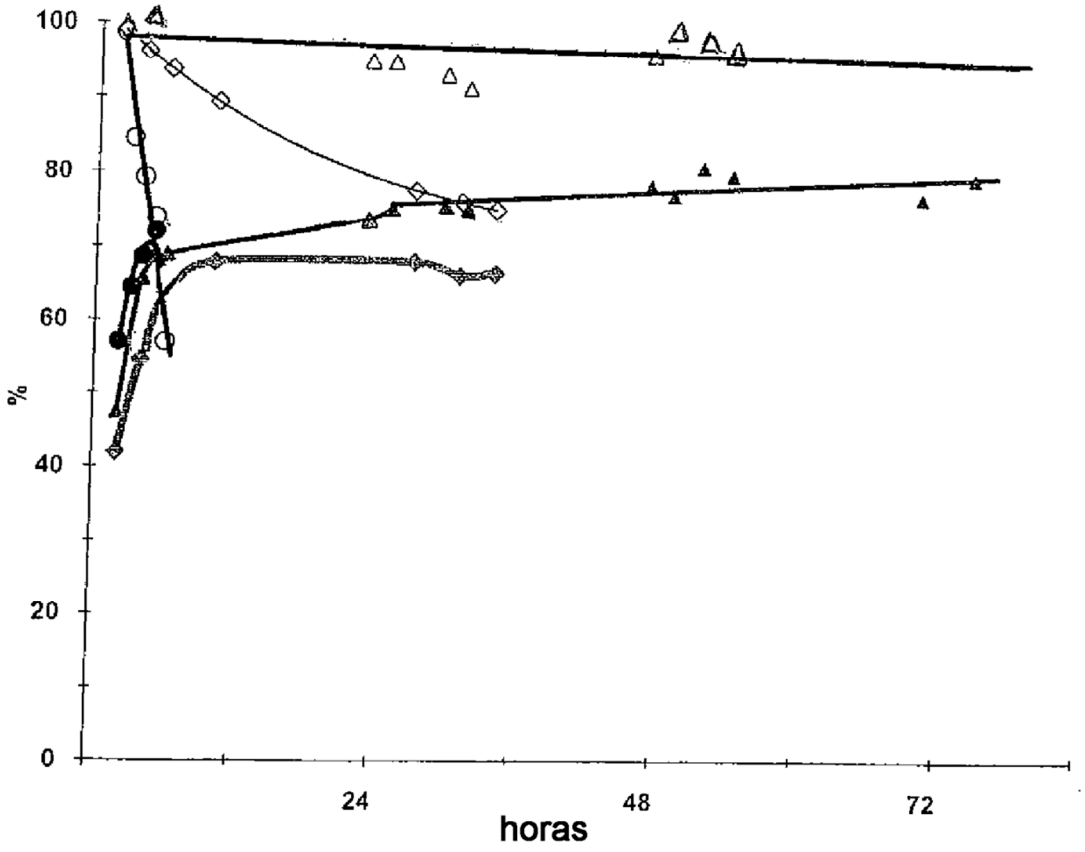
7. Procedimiento de fabricación del aldehído-3-(metiltio)propiónico MMP, del 2-hidroxi-4-metiltiobutironitrilo HMTBN, de la metionina, del ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico HMTBA, de los ésteres de estos últimos, o del 2-oxo-4-metiltiobutanoico KMB, a partir de acroleína, caracterizado por que la acroleína se obtiene mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la reacción de deshidratación se realiza en fase gaseosa.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la reacción de deshidratación se realiza en un reactor de lecho fijo, de lecho fluidizado o de lecho fluidizado circulante.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la reacción de deshidratación se realiza en fase líquida.

11. Utilización de un catalizador tal como se define en la reivindicación 1 o 2 y eventualmente 6, para convertir glicerol o glicerina en acroleína.


100
80
60
40
20
0
%
24
48
72
horas