

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 479**

51 Int. Cl.:

C07C 45/52	(2006.01)
C07C 47/22	(2006.01)
C07C 319/18	(2006.01)
C07C 323/22	(2006.01)
C07C 323/52	(2006.01)
C07C 323/58	(2006.01)
B01J 38/12	(2006.01)
B01J 23/20	(2006.01)
B01J 23/92	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2009 PCT/FR2009/052577**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.07.2010 WO10076510**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2009 E 09802191 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2365954**

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

30 Prioridad:

16.12.2008 FR 0858624

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

16.04.2019

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 (C.N.R.S.) (50.0%)**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 709 479 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 acroleína a partir de glicerol o de glicerina.

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

10 Por glicerol se entiende un glicerol, purificado o no, preferentemente procedente de la biomasa, y en particular un glicerol altamente purificado o parcialmente purificado. Un glicerol purificado presenta una pureza superior o igual al 98%, obtenido mediante destilación de glicerina. Un glicerol no purificado o tan sólo parcialmente purificado podrá estar en disolución en metanol cuando procede, por ejemplo, de una transesterificación de triglicéridos, tal como se describe a continuación. Por glicerina se entiende, 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 en bruto. A modo de ejemplo, una glicerina en bruto presenta un título comprendido entre el 80 y el 85%. Por tanto, en la continuación de la descripción, se hace referencia principalmente a la conversión de un glicerol o de una glicerina procedente de la biomasa, pero evidentemente la invención no se limita a ello y su interés se extiende a todos los gliceroles y glicerinas, independientemente de sus orígenes y sus grados de pureza.

20 El agotamiento progresivo de las energías fósiles conduce a los empresarios 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.

25 Este producto goza de un carácter ecológico debido a un equilibrio de CO₂ netamente 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, mediante metanol. Esta transesterificación produce conjuntamente, de manera aproximada y según los procedimientos previstos, 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.

30 Este biodiesel se utiliza mezclado en gasóleo. Las directivas europeas 2001/77/CE y 2003/30/CE, que se aplicarán en un futuro próximo, prevén introducir el 7% en 2010 y el 10% para 2015 de diester[®] en los gasóleos. Este aumento sustancial de la cantidad de biodiesel producido va a generar cantidades importantes de glicerol equivalentes a varios cientos de miles de toneladas/año.

35 Ya se han catalogado aproximadamente 1500 utilizaciones del glicerol, entre las cuales las siguientes ilustran a modo de ejemplos su presencia en numerosas y diversas formulaciones:

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

50 Estas aplicaciones resultarán netamente insuficientes para absorber las cantidades de glicerol que se producirán de manera conjunta con los biodiéselos y, aunque está avanzando, el mercado convencional del glicerol (jabones, farmacia, etc.) ya no podrá absorber un excedente de este tipo. Por tanto, resulta vital encontrar nuevas aplicaciones que permitan aprovechar volúmenes muy altos de glicerol.

Ante esta constatación, en los últimos años se han estudiado numerosas salidas (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)), particularmente con las siguientes seis vías de aprovechamiento:

- 55 - 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,
- 60 - conversión en poligliceroles empleados como agentes emulsionantes, aditivos alimenticios,
- conversión en acroleína (mediante deshidratación) y ácido acrílico (mediante deshidratación y oxidación),
- 65 - aprovechamiento directo como aditivos para la alimentación animal.

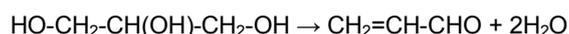
La acroleína y el ácido acrílico se producen tradicionalmente mediante oxidación realizada en fase gaseosa de

propileno mediante 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 producto intermedio de síntesis. Por tanto, la producción de estos dos monómeros está estrechamente vinculada al propileno que, en esencia, se fabrica mediante craqueo al vapor o craqueo catalítico de fracciones del petróleo.

Los mercados de la acroleína, uno de los más sencillos de los aldehídos insaturados, y del ácido acrílico son enormes ya que estos monómeros participan en la composición de numerosos productos a granel.

Por otro lado, la acroleína, compuesto altamente reactivo debido a su estructura, encuentra numerosas aplicaciones, en particular como producto intermedio de síntesis. Se utiliza muy particularmente como producto intermedio clave que participa en la síntesis de la D,L-metionina y de su derivado análogo hidroxilado, el ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico (HMTBA). Estos aditivos alimenticios se emplean de manera masiva ya que participan en la composición de complementos alimenticios indispensables para el crecimiento de los animales (aves de corral, cerdos, rumiantes, peces, etc.). En un determinado número de casos, puede resultar rentable poder aumentar, incluso garantizar, las capacidades de producción de las unidades industriales existentes diversificando la materia prima implicada. Por tanto, parece muy particularmente interesante poder aumentar la productividad de acroleína, al tiempo que se reduce la dependencia con respecto a este recurso procedente del petróleo que es el propileno.

El objeto de la presente invención reside en la puesta en práctica de catalizadores robustos, activos, selectivos y regenerables, que permitan producir acroleína directamente a partir de glicerol o de glicerina, en particular procedentes de la biomasa, según la reacción:



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

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

Por tanto, la invención se refiere además a una aplicación de esta reacción a la síntesis de aldehído 3-(metiltio)propiónico (MMP), 2-hidroxi-4-metiltiobutironitrilo (HMTBN), metionina y sus análogos tales como ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico (HMTBA), los ésteres de HMTBA tales como el éster isopropílico, ácido 2-oxo-4-metiltiobutanoico, a partir de acroleína.

La metionina, el HMTBA y los ésteres del mismo y análogos se utilizan en la nutrición animal y, en sus procedimientos industriales de síntesis, la acroleína se obtiene generalmente mediante oxidación de propileno y/o propano. La oxidación de propileno para dar acroleína mediante aire en presencia de agua es parcial, y el producto bruto resultante, a base de acroleína, también contiene propileno y propano que no ha reaccionado, agua y subproductos de la reacción de oxidación, en particular ácidos, aldehídos y alcoholes.

El glicerol (también denominado glicerina) se conoce desde hace mucho tiempo como fuente de acroleína (transformación térmica), es un producto que se encuentra en gran cantidad en la naturaleza, en forma de ésteres (triglicéridos), en particular en todos los aceites y grasas animales o vegetales, lo cual hace de ella un reactivo de partida disponible en gran cantidad y utilizable por ello a nivel industrial. En efecto, se sabe que el glicerol se descompone para dar acroleína cuando se lleva a temperaturas superiores a 280°C. Esta reacción poco selectiva va acompañada de la formación de numerosos subproductos, entre ellos acetaldehído, hidroxiacetona, además de productos de oxidación total CO, CO₂. Por tanto, resulta indispensable controlar la reacción de transformación de 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, originan con frecuencia la formación de coque en la superficie del catalizador que envenena este último a lo largo del tiempo; con frecuencia es necesario regenerar el catalizador de manera que vuelva a encontrarse una actividad catalítica satisfactoria.

Numerosos investigadores universitarios e industriales se han interesado por esta reacción. En particular, se ha considerado 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 a presión muy alta. En cambio, la implementación de un procedimiento continuo o discontinuo se vuelve viable si se identifica un sistema catalítico con buen rendimiento, selectivo y resistente.

Ante el interés creciente de esta alternativa química, la bibliografía hace referencia a un gran número de estudios con respecto a la utilización de los sistemas catalíticos basados en heteropoliácidos fosfo o silico-wolfrámicos

soportados, óxidos mixtos y zeolitas, utilizables para procedimientos continuos o discontinuos en fase líquida o gaseosa.

5 Por tanto, los documentos WO-A-2006087083 y WO-A-2006087084 describen un procedimiento de deshidratación catalítica de glicerol para dar acroleína en fase gaseosa, en presencia de oxígeno molecular y de un catalizador muy ácido seleccionado de entre las zeolitas, Nafion[®], óxidos de metales elegidos de aluminio, circonio, titanio, niobio, tantalio, silicio, impregnados mediante funciones ácidas en forma de grupos sulfatos, boratos, wolframatos, silicatos y fosfatos.

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

15 El documento WO 2008/066079A describe un procedimiento de fabricación de ácido acrílico a partir de glicerol, en una sola etapa, utilizando un catalizador que comprende a título principal molibdeno. Asimismo, el documento US 2008/183013A1 se refiere a la conversión de glicerol en ácido acrílico, siendo la acroleína un producto intermedio no aislado.

20 El documento US 2008/0214384A1 se refiere a un procedimiento de regeneración de un catalizador de conversión de glicerol en acroleína, siendo este catalizador ácido y a base de wolframio, tras haber servido en la reacción de deshidratación de glicerol para dar acroleína en la que ha perdido actividad y/o selectividad.

25 Los documentos JP 2007/268363A y JP 2008/266165A describen la utilización de mezclas de óxidos para catalizar la reacción de conversión de glicerol en acroleína.

30 Con respecto a los procedimientos conocidos, según la invención descrita, se aporta un procedimiento de preparación de acroleína a partir de glicerol o de glicerina, mediante deshidratación catalítica de glicerol en presencia de un catalizador que, al tiempo que permite convertir la totalidad del glicerol de partida, puede regenerarse fácilmente y presenta una vida útil larga. Los autores de la invención han descubierto que este catalizador era a base de óxido de circonio y consistía en por lo menos un óxido mixto de circonio y en por lo menos un metal M, siendo dicho metal el niobio.

35 Por tanto, 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 a la utilización de este catalizador, para convertir glicerol o glicerina en acroleína. Un catalizador de la invención permite una conversión controlada de glicerol o glicerina en acroleína, es decir que no favorece la conversión para dar ácido acrílico. Para ello, 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.

40 Por ello la invención se refiere asimismo a la utilización de por lo menos un catalizador, tal como se ha definido anteriormente, para convertir glicerol o glicerina en acroleína.

45 El catalizador puede ser preparado de diversas maneras (precipitación conjunta, síntesis hidrotérmica, etc.). Se ha descrito un procedimiento eficaz por Kantcheva *et al.*, Catalysis Communications (2008), 9(5), págs. 874-879, en las patentes FR 2 907 444 y FR 2 907 445.

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

- 50 - el catalizador sólo está constituido por óxidos y óxidos mixtos definidos anteriormente,
- está soportado por lo menos uno de los óxidos, mixtos o no, de dichos catalizadores,
- 55 - la relación molar de Zr/suma de los demás elementos constituyentes de dichos catalizadores a) a f) diferentes de Zr, es decir seleccionados de entre Si, Ti y M, varía de 0,5 a 200, más ventajosamente, varía de 1 a 100.

60 Tal como se ha mencionado anteriormente, el catalizador de la invención presenta el interés de poder regenerarse fácilmente, y esto sin que el rendimiento de la deshidratación, ni la selectividad de acroleína, se vean afectados.

65 La reacción según la invención puede ponerse en práctica en fase gaseosa o en fase líquida, preferentemente en fase gaseosa. Cuando la reacción se realiza en fase gaseosa, se pueden utilizar diferentes tecnologías de procedimiento, a saber procedimiento en lecho fijo, procedimiento en lecho fluidizado o procedimiento en lecho fluidizado circulante. En los dos primeros procedimientos, en lecho fijo o en lecho fluidizado, la regeneración del catalizador puede estar separada de la reacción catalítica. Por ejemplo, se puede realizar *ex situ* mediante los

métodos de regeneración convencionales, tales como la combustión con aire o con una mezcla gaseosa que contiene oxígeno molecular. Según el procedimiento de la invención, la regeneración puede realizarse *in situ* ya que las temperaturas y presiones a las que se realiza la regeneración son próximas a las condiciones de reacción del procedimiento.

5 Al tratarse del procedimiento en fase líquida, se puede realizar la reacción en un reactor clásico para reacción en fase líquida sobre un catalizador sólido, pero también en un reactor de tipo de destilación catalítica teniendo en cuenta la diferencia significativa de los puntos de ebullición del glicerol (290°C) y de la acroleína (53°C). También se puede considerar razonablemente un procedimiento en fase líquida a una temperatura relativamente baja que permite una destilación continua de la acroleína producida, limitando por tanto 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 400°C a una presión comprendida entre 1 y 10 bares. En fase líquida, la reacción se realiza a entre 150 y 350°C y a una presión que puede ir de 3 a 70 bares.

15 Otra ventaja del procedimiento de la invención se encuentra en la forma del glicerol o glicerina de partida que puede estar en forma pura o parcialmente purificada o en disolución, en particular acuosa. Ventajosamente, se utiliza una disolución acuosa de glicerol. En disolución acuosa, la concentración del glicerol es preferentemente de por lo menos el 1%, en el mejor caso 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 alta con el objetivo de evitar las reacciones parásitas que limitan el rendimiento de acroleína, tal como la formación de los éteres de glicerol o de las reacciones de acetilación entre la acroleína producida y el glicerol no convertido. Por otro lado, la disolución de glicerol no debe estar demasiado diluida, debido a un coste energético prohibitivo inducido por la evaporación del glicerol. En todos los casos, resulta fácil ajustar la concentración de la disolución de glicerol recirculando parcial o totalmente el agua producida por la reacción considerada. La optimización energética en los extremos de la síntesis tiende a recuperar el calor en la salida de la reacción para vaporizar el flujo de glicerol alimentado al reactor.

Otro objeto de la invención es un procedimiento de fabricación de aldehído 3-(metiltio)propiónico (MMP), 2-hidroxi-4-metiltiobutironitrilo (HMTBN), metionina, ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico (HMTBA), ésteres de este último, en particular éster isopropílico, y ácido 2-oxo-4-metiltiobutanoico (KMB) a partir de acroleína, según el cual la acroleína se obtiene mediante un procedimiento descrito anteriormente. En comparación con el procedimiento convencional de fabricación de la acroleína mediante la oxidación realizada del propileno, la acroleína producida según el procedimiento mencionado anteriormente puede contener impurezas diferentes del procedimiento tradicional, tanto desde el punto de vista de su cantidad como de su naturaleza. Según la utilización prevista, síntesis de ácido acrílico o de metionina o su análogo hidroxilado, se podrá prever purificar la acroleína según las técnicas conocidas por el experto en la materia.

Por tanto, una vez obtenida la acroleína directamente según la invención o tras purificación, se hace reaccionar con metilmercaptano (MSH) para producir aldehído 3-(metiltio)propiónico (o MMP). En una etapa posterior, se pone en contacto MMP con ácido cianhídrico para producir 2-hidroxi-4-(metiltio)butironitrilo (HMTBN). Tras la síntesis de HMTBN, diversas etapas de reacción conducen a la metionina, su análogo hidroxilado (HMTBA), los ésteres de este último o su análogo de oxo (KMB). Todas sus etapas a partir de la síntesis de acroleína son bien conocidas por el experto en la materia.

45 Ahora se describirá con mayor detalle la presente invención y se ilustrará con los siguientes ejemplos y figuras sin limitar por ello su alcance.

La figura 1 presenta la evolución de la conversión en glicerol y de la selectividad de acroleína correspondiente a lo largo del tiempo, en cada uno de los catalizadores A, B, C y D descritos en los ejemplos 1, 7, 8 y 9 respectivamente; el catalizador A es un catalizador de la invención, el catalizador B no forma parte de la invención, los catalizadores C y D son unos catalizadores de la técnica anterior. El tiempo indicado para cada punto es el del final de una toma de muestras correspondiente a un atrapamiento durante una hora. Las condiciones de reacción y los métodos de cálculo utilizados por la conversión y la selectividad de acroleína se describen más adelante.

55 Esta figura se lee con la ayuda de la siguiente leyenda:

- conversión en glicerol en el catalizador A (□), B (Δ), C (◇) o D (○)
- selectividad de acroleína en el catalizador A (■), B (▲), C (◆) o D (●)

60 La figura 2 ilustra la conversión en glicerol y la selectividad de acroleína obtenidas en el catalizador A según la invención antes y después de la regeneración bajo flujo de aire.

Esta figura se lee con la ayuda de la siguiente leyenda:

- conversión en glicerol con catalizador nuevo (Δ) y con catalizador regenerado (▲)

- selectividad de acroleína con catalizador nuevo (□) y con catalizador regenerado (■)

La figura 3 representa una comparación de la conversión en glicerol y de la selectividad de acroleína de esta conversión a lo largo del tiempo, con cada uno de los catalizadores A', C y D descritos en los ejemplos 2, 8 y 9 respectivamente; el catalizador A' es un catalizador de la invención, los catalizadores C y D son unos catalizadores de la técnica anterior.

Esta figura se lee con la ayuda de la siguiente leyenda:

- conversión en glicerol con catalizador A'(♦), D(●) o C(Δ)
- selectividad de acroleína con catalizador A'(■), D(x) o C(▲)

La figura 4 ilustra la conversión en glicerol y la selectividad de acroleína obtenidas con el catalizador A' según la invención antes y después de la regeneración bajo flujo de aire.

Esta figura se lee con la ayuda de la siguiente leyenda:

- conversión en glicerol con catalizador nuevo (Δ) y con catalizador regenerado (▲)
- selectividad de acroleína con catalizador nuevo (□) y con catalizador regenerado (■)

Las condiciones de reacción y los métodos de cálculo de la conversión y de la selectividad de acroleína se describen más adelante.

La reacción de deshidratación de glicerol se realiza con los catalizadores indicados, a presión atmosférica, en un reactor recto de lecho fijo con un diámetro de 18 mm. El reactor se coloca en un horno que permite mantener el catalizador a la temperatura de reacción que es de 300°C. 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 se alimenta con un caudal de 3,77 g/h de disolución acuosa al 20% en peso de glicerol. La disolución acuosa de glicerol se vaporiza gracias a un evaporador CEM (mezclador evaporador controlado, "Controlled Evaporator Mixer") Bronkhorst® en presencia de un caudal de nitrógeno de 75 ml/min. La proporción relativa molar de 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:

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

con $P_{\text{atm}} = 101325 \text{ Pa}$, temperatura = 25°C y el caudal molar total = caudal molar del glicerol + caudal molar del agua + caudal molar del gas inerte

Tras la reacción, se condensan los productos. Se han utilizado dos sistemas de condensaciones. Los ejemplos 10, 11, 12, 16, 17 y 18 se obtuvieron con un sistema de tres trampas montadas en serie. La primera trampa contiene una masa conocida de agua y se enfría mediante hielo triturado. Las otras dos trampas contienen etanol y se enfrían mediante un criostato a -25°C. Los ejemplos 13, 14 y 15 se obtuvieron con una simple trampa que contenía una masa conocida de agua y enfriada mediante hielo triturado. La duración de atrapamiento es de una hora y el caudal de alimentación no se interrumpe durante los cambios de trampas.

Los productos formados se analizan mediante cromatografía, se realizan dos análisis para cada toma de muestras:

- Los principales productos de la reacción se analizan mediante cromatografía de gases en 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: acroleína, acetaldehído, acetona, propionaldehído, hidroxipropanona, ácido acético, alcohol alílico y fenol;
- El glicerol restante se cuantifica mediante cromatografía de gases con un cromatógrafo Helwett 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 de acroleína y los rendimientos de diferentes productos se definen de la siguiente manera:

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

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

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

número de moles de glicerol introducidos

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

5

Ejemplo 1: preparación y caracterización del catalizador A

Un catalizador según la invención de tipo óxido de circonio y niobio preparado a partir de óxido de circonio hidratado y de oxalato-niobiato de amonio, $(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{NbO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%). El óxido de circonio hidratado se prepara mediante precipitación conjunta de una disolución de oxonitrato de circonio $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) y de una disolución de amoniaco al 28% a $\text{pH}=8,8$.

10

Se disuelve el oxalato-niobiato de amonio en agua permutada acidificada con HNO_3 concentrado a $\text{pH}\sim 0,5$ y calentada a 45°C . Tras volver a temperatura ambiente, se añade el hidróxido de circonio hidratado a una relación molar de $\text{ZrO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ de 3:1, previamente se determina el grado de hidratación del óxido de circonio hidratado mediante análisis termogravimétrico (ATG). Tras 24 h con agitación, se filtra la mezcla y se calcina el sólido bajo flujo de aire a 600°C . La superficie específica de este catalizador es de $40\text{ m}^2/\text{g}$. Las superficies específicas de los sólidos se midieron mediante el método BET (Brunauer, Emmet y Teller) a -196°C en un aparato Micromeritics ASAP 2020. Previamente se someten los sólidos a desorción a 300°C durante 3 horas a un vacío de 5×10^{-5} mbar. Los contenidos en niobio y en circonio de los diferentes sólidos preparados se determinaron mediante ICP-OES (espectrometría de emisión óptica con plasma). La relación molar de Zr/Nb del catalizador A calculada a partir de estos análisis es de 9,3.

15

20

Ejemplo 2: preparación y caracterización del catalizador A'

25

Se prepara un catalizador según la invención de tipo óxido de circonio y niobio según el procedimiento descrito por Kantcheva *et al.*, Catalysis Communications (2008), 9(5), págs. 874-879, mediante impregnación de óxido de circonio hidratado.

30

35

El óxido de circonio hidratado se preparó mediante precipitación conjunta de una disolución de oxonitrato de circonio $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) y de una disolución de amoniaco al 28%. Se añade el precursor de Nb(V), $(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{NbO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%), con agitación a una disolución de agua oxigenada al 35% (Sigma Aldrich) acidificada a $\text{pH}\sim 0,5$ con HNO_3 concentrado y calentado a 50°C . La relación molar de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{oxalato}$ es de 13/1. Se calienta la disolución 1 h a 50°C antes de enfriarse a temperatura ambiente. Después, se añade el óxido de circonio hidratado garantizando una relación de $\text{ZrO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 6:1$, determinándose el grado de hidratación del óxido de circonio hidratado mediante análisis termogravimétrico (ATG). Se deja la mezcla con agitación a temperatura ambiente durante 24 h, después se evapora la fase líquida a vacío a $T<70^\circ\text{C}$. Se calcina el sólido obtenido bajo flujo de aire a 600°C .

40

45

La superficie específica de este catalizador es de $51\text{ m}^2/\text{g}$. Las superficies específicas de los sólidos se midieron mediante el método BET (Brunauer, Emmet y Teller) a -196°C en un aparato Micromeritics ASAP 2020. Previamente se someten los sólidos a desorción a 300°C durante 3 horas a un vacío de 5×10^{-5} mbar. Los contenidos en niobio y circonio del sólido obtenido se determinaron mediante ICP-OES. La relación molar de Zr/Nb de este sólido es de 3,3.

Ejemplo 3: preparación y caracterización del catalizador E

Se prepara un catalizador según la invención de tipo óxido de circonio y niobio según el procedimiento descrito por Kantcheva *et al.*, (Catalysis Communications 9(5) (2008) págs. 874-879) mediante impregnación de óxido de circonio hidratado mediante una disolución que contiene un oxalato mixto de amonio y de niobio.

50

Se añade el precursor de Nb(V), $(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{NbO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%), con agitación a una disolución de agua oxigenada al 35% (Sigma Aldrich) acidificada a $\text{pH}\sim 0,5$ con HNO_3 concentrado y calentada a 50°C . La relación molar de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{oxalato}$ es de 13/1. Se calienta la disolución 1 h a 50°C antes de enfriarse a temperatura ambiente. Después, se añade el óxido de circonio hidratado, previamente preparado mediante precipitación conjunta de una disolución de oxonitrato de circonio $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) y de una disolución de amoniaco al 28%, garantizando una relación de $\text{ZrO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 6:1$. Se mantiene la mezcla con agitación a temperatura ambiente durante 24 h, después se evapora la fase líquida a vacío a $T<70^\circ\text{C}$. Se calcina el sólido obtenido bajo flujo de aire a 600°C .

55

La superficie específica de este catalizador determinada de manera similar a la del catalizador A es de $39\text{ m}^2/\text{g}$. Los contenidos en niobio y circonio del sólido obtenido se determinaron mediante ICP-OES. La relación molar de Zr/Nb de este sólido es de 3,7.

60

Ejemplo 4: preparación y caracterización del catalizador F

65

Un catalizador según la invención de tipo óxido de circonio, niobio y vanadio. Se preparó el precursor de vanadio a partir de NH_4VO_3 (Sigma, reactivo ACS al 99,7%) según el siguiente método:

5 Se disuelve el metavanadato de amonio en una disolución de agua oxigenada al 9% que contiene ácido oxálico (Aldrich, 99%). La relación molar de ácido oxálico/ NH_4VO_3 introducida es de 1,3. Tras 1 h con agitación a temperatura ambiente, se evapora la disolución a vacío; se obtiene un sólido azul. El contenido en óxido de vanadio de este compuesto se determina mediante análisis termogravimétrico.

10 Se introducen el precursor de vanadio, el oxalato mixto de niobio y amonio $(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{NbO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%) y el óxido de circonio hidratado preparado tal como se ha descrito en el ejemplo 1, en una disolución acuosa acidificada con HNO_3 concentrado ($\text{pH}<0,5$) con una relación molar de Zr/Nb/V de 72/22/3,2. Tras 24 h con agitación, se filtra la mezcla de reacción y se calcina el sólido bajo flujo de aire a 600°C . La superficie específica de este catalizador determinada de manera similar a la del catalizador A es de $48\text{ m}^2/\text{g}$. Los contenidos en niobio, vanadio y circonio del sólido obtenido se determinaron mediante ICP-OES. La composición molar de Zr/Nb/V de este catalizador es de 90,4/8,4/1,2.

Ejemplo 5: preparación y caracterización del catalizador G (no forma parte de la invención)

20 Un catalizador de tipo circona con wolframio dopado con sílice. La preparación de este sólido comprende tres etapas. La primera etapa es la síntesis de hidróxido de circonio hidratado mediante precipitación conjunta de una disolución de oxonitrato de circonio $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) y de una disolución de amoniaco al 28% a $\text{pH}=8,8$. La segunda etapa consiste en estabilizar el hidróxido de circonio hidratado mediante especies silícicas según el procedimiento descrito por Nahas *et al.* (Journal of Catalysis 247 (2007), págs. 51-60). Se coloca el hidróxido de circonio hidratado en un matraz de vidrio que contiene una disolución amoniaca cuyo pH se ajusta a
25 11. Se calienta la mezcla a reflujo durante 72 h, después se filtra y se lava con agua permutada. La última etapa es el intercambio entre ácido wolfrámico H_2WO_4 (Aldrich, 99%) disuelto en peróxido de hidrógeno e hidróxido de circonio. Se disuelve el ácido wolfrámico en una disolución de peróxido de hidrógeno al 35% a 60°C . La concentración de la disolución en ácido wolfrámico es de 0,04 M. A continuación se enfría la disolución de ácido wolfrámico a temperatura ambiente y se añade lentamente hidróxido de circonio dopado con sílice. Se filtra el
30 sólido obtenido y después se calcina con aire a 650°C . Su superficie específica es de $40\text{ m}^2/\text{g}$. Los contenidos en niobio, silicio y circonio del sólido se determinaron mediante ICP-OES. La composición molar de W/Si/Zr de este catalizador es de 4,7/1,4/93,9.

Ejemplo 6: Síntesis del catalizador H

35 Se prepara el catalizador H según el método de síntesis descrito en el ejemplo 1. El pH de la disolución de ácido nítrico es ligeramente más ácido ($\text{pH}<0,1$) en el caso del catalizador H. El sólido obtenido presenta una superficie específica de $57\text{ m}^2/\text{g}$ y una relación molar de Zr/Nb de 11,8.

Ejemplo 7: preparación y caracterización del catalizador B (no forma parte de la invención)

40 El catalizador ZrTiSiW según la invención se preparó por Rhodia según el método descrito en la patente FR2907445A. La superficie específica de este catalizador, determinada de manera similar a la del catalizador A, es de $105\text{ m}^2/\text{g}$. La composición en peso de óxidos de este catalizador es del 54% de ZrO_2 , el 35% de TiO_2 , el 7,5% de SiO_2 y el 3,5% de WO_3 .

Ejemplo 8: preparación y caracterización del catalizador C (comparativo de la técnica anterior)

50 El catalizador C es una circona con wolframio (el 89,5% de ZrO_2 - el 10,5% de WO_3) sintetizada por Daiichi Kigenso (referencia del proveedor: Z-1104). La superficie específica de este catalizador determinada de manera similar a la del catalizador A es de $77\text{ m}^2/\text{g}$.

Ejemplo 9: preparación y caracterización del catalizador D (comparativo de la técnica anterior)

55 El catalizador D es una zeolita H-ZSM-5 proporcionada por Zeochem (ZEOcat PZ-2/5OH). La superficie específica de este catalizador determinada de manera similar a la del catalizador A es de $406\text{ m}^2/\text{g}$.

Ejemplo 10: Deshidratación catalítica de glicerol para dar acroleína: evaluación de los catalizadores A, B, C y D

60 La tabla 1 proporciona los rendimientos obtenidos con los catalizadores A, B, C y D a las 6 horas de reacción.

Tabla 1:

	A (invención)	B (no forma parte de la invención)	C (comparativo)	D (comparativo)
Conversión del glicerol	100	100	94	57
Selectividad de acroleína	66	69	64	65
Rendimiento de acroleína	66	69	60	37
Rendimiento de acetaldehído	6,3	6,5	3,9	0,6
Rendimiento de propionaldehído	3,1	5,4	2,8	1,6
Rendimiento de acetona	1,7	2,7	1,6	0,0
Rendimiento de alcohol alílico	0,1	0,5	0,5	0,2
Rendimiento de hidroxipropanona	5,8	3,1	6,1	3,0
Rendimiento de fenol	2,6	0,8	0,3	-

5 Esta tabla muestra que a igual volumen de catalizador, sólo los catalizadores A y B permiten una conversión total del glicerol. Además, los catalizadores de la invención permiten obtener una mejor selectividad de acroleína, ya visible a las 6 h y que se confirma a las 50 h, con un rendimiento de acroleína del 70% para el catalizador A y del 80% para el catalizador B.

10 Por tanto, los catalizadores A y B son más activos y más selectivos que los catalizadores de la técnica anterior.

Ejemplo 11: Deshidratación catalítica de glicerol para dar acroleína: Evolución a lo largo del tiempo de los rendimientos de los catalizadores A, B, C y D

15 En la figura 1 se presenta la evolución de los rendimientos de los catalizadores A, B, C y D a lo largo del tiempo, obtenidos en las mismas condiciones que en el ejemplo 4.

20 Los catalizadores A y B mantienen una selectividad constante de acroleína y una conversión en glicerol alta a lo largo de varios días a diferencia de los catalizadores C y D de la técnica anterior que se desactivan fuertemente en menos de 24 h.

Por tanto, los catalizadores A y B son más activos, más selectivos de acroleína pero también más estables a lo largo del tiempo que los mejores catalizadores reivindicados en la técnica anterior.

Ejemplo 12: Regeneración del catalizador A

25 Tras 143 h en mezcla de reacción a 300°C, se regenera el catalizador A según la invención bajo flujo de aire a 450°C durante 2 h (caudal aire: 51 ml/min). Tras la regeneración, se somete a prueba el catalizador en las mismas condiciones operativas que antes de la regeneración.

30 En la figura 2 se presentan los resultados obtenidos. La regeneración con aire a 450°C permitió que el catalizador A recuperase su actividad y su rendimiento inicial. Por tanto, el catalizador A según la invención puede regenerarse a lo largo de un tiempo corto y sin pérdida de actividad ni de selectividad. No sólo el catalizador A es activo y selectivo, sino que también puede regenerarse de manera total y fácil.

Ejemplo 13: Deshidratación catalítica de glicerol para dar acroleína: comparación de las propiedades catalíticas de los catalizadores A', D y C

40 La tabla 2 proporciona los rendimientos obtenidos a 300°C con los catalizadores A', B y C a las 5 horas de reacción.

Tabla 2:

	A' (invención)	D (comparativo)	C (comparativo)
Conversión glicerol	100	88	99
Rendimiento de acroleína	46,8	38,8	45,6
Selectividad de acroleína	47	44	46
Rendimiento de acetaldehído	7,9	1,3	4,6
Rendimiento de propionaldehído	14,3	3,5	8,9
Rendimiento de acetona	1,4	0	2,1
Rendimiento de alcohol alílico	0,9	0,5	0,5
Rendimiento de hidroxipropanona	3,4	4,8	5,8
Rendimiento de ácido acético	-	0,9	0,6
Rendimiento de fenol	3,4	0,2	1,3

Esta tabla muestra que a igual volumen de catalizador, sólo el catalizador A' (según la invención) permite una conversión total del glicerol. Además, el catalizador A' permite obtener la mejor selectividad de acroleína. Por tanto, el catalizador A' es más activo y más selectivo que los catalizadores de la técnica anterior.

5 Ejemplo 14: Deshidratación catalítica de glicerol para dar acroleína: Evolución a lo largo del tiempo de los rendimientos de los catalizadores A', D y C

En la figura 3 se presenta la evolución de los rendimientos de los catalizadores A', D y C a lo largo del tiempo.

10 El catalizador A' (invención) mantiene una selectividad casi constante de acroleína y una conversión en glicerol alta a lo largo de una semana bajo flujo de reacción, a diferencia de los catalizadores D y C de la técnica anterior que se desactivan fuertemente en menos de 24 h.

15 Por tanto, el catalizador A' de la invención es más activo, más selectivo de acroleína y más estable a lo largo del tiempo que los mejores catalizadores reivindicados en la técnica anterior.

Ejemplo 15: Regeneración del catalizador A'

20 Tras 183 h en mezcla de reacción, se regenera el catalizador A' según la invención bajo flujo de aire a 450°C durante 1 h (caudal aire: 51 ml/min). Tras la regeneración, se somete a prueba el catalizador en las mismas condiciones operativas que antes de la regeneración.

En la figura 4 se presentan los resultados obtenidos.

25 La regeneración con aire a 450°C permitió que el catalizador A' recuperase su actividad y su rendimiento inicial. Por tanto, el catalizador A' según la invención puede regenerarse a lo largo de un tiempo corto y sin pérdida de actividad ni de selectividad. No sólo el catalizador A' es activo y selectivo, sino que también puede regenerarse de manera total y fácil.

30 Ejemplo 16: Deshidratación catalítica de glicerol para dar acroleína: evaluación de los catalizadores E y F (según la invención)

La tabla 3 proporciona los rendimientos de los catalizadores E y F obtenidos.

35 Tabla 3:

hora de fin de la toma de muestras	E					F	
	5	20	48	72	95	6	24
Conversión del glicerol	100	98	97	94	90	100	94
Selectividad de acroleína	60	72	73	72	71	50	51
Rendimiento de acroleína	60	71	71	68	63	50	48
Rendimiento de acetaldehído	4,9	3,1	2,6	2,6	2,5	8	5,5
Rendimiento de propionaldehído	6,8	4,8	3,9	3,9	3,8	5,8	4
Rendimiento de acetona	1,9	1,7	1	1,1	0,9	4,1	3,2
Rendimiento de alcohol alílico	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	3,2	4,4
Rendimiento de hidroxipropanona	5,1	12,2	13,5	13,1	12,4	3,1	7,7
Rendimiento de fenol	1,9	0,9	0,5	0,5	0,3	1,3	0,7

Ejemplo 17: Deshidratación catalítica de glicerol para dar acroleína: evaluación del catalizador G

40 La tabla 4 proporciona los rendimientos del catalizador.

Tabla 4:

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

Ejemplo 18: Obtención de la acroleína a partir de glicerol no puro con el catalizador H

5 Se evaluaron los rendimientos del catalizador H con una disolución de glicerina industrial, en bruto, con una valoración del 82% en peso. Esta glicerina se caracteriza por que contiene más del 15% en peso de metanol. Como en los ejemplos anteriores, el volumen de catalizador en el reactor es de 4,5 ml, el caudal de nitrógeno es de 74,5 ml/min y la temperatura de reacción es de 300°C. El caudal de la disolución acuosa al 20% en peso de glicerina es de 3,77 g/h. La proporción relativa molar de glicerol/agua/nitrógeno es de 1,9/46,5/51,6. Los resultados obtenidos se facilitan en la tabla 5.

10

Tabla 5:

hora de fin de la toma de muestras	8	26	51	76	100	172
Conversión del glicerol	100	100	100	100	99	90
Selectividad de acroleína	56	71	73	73	73	75
Rendimiento de acroleína	56	71	73	73	72	68
Rendimiento de acetaldehído	7,4	6,2	5,4	4,6	3,9	2,8
Rendimiento de propionaldehído	5,2	3,6	3,1	2,8	2,4	1,9
Rendimiento de acetona	2,0	2,0	1,4	1,2	0,9	0,6
Rendimiento de alcohol alílico	0,9	1,3	1,4	1,5	1,5	1,5
Rendimiento de hidroxipropanona	1,9	11,1	14,5	15,6	17,9	17,5
Rendimiento de fenol	5,0	1,7	0,9	0,6	0,4	0,2

La presencia de una cantidad importante de metanol no reduce los rendimientos del catalizador de la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación de acroleína a partir de glicerol, o de glicerina, caracterizado por que se realiza la deshidratación de glicerol o glicerina en presencia de un catalizador a base de óxido de circonio y que consiste en por lo menos un óxido mixto de circonio y en por lo menos un metal M, siendo dicho metal el niobio.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el catalizador consiste en por lo menos un óxido mixto de circonio, de niobio y de vanadio.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el óxido de dicho catalizador está soportado.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la relación molar de Zr/suma de los elementos Si, Ti y M, diferentes de Zr, varía de 0,5 a 200.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que dicha relación molar varía de 1 a 100.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el glicerol está en disolución acuosa, en una concentración de por lo menos el 1% en peso.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la concentración de la disolución acuosa en glicerol varía del 10 al 50% en peso.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que se regenera el catalizador.
- 25 9. 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 8.
- 30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la reacción de deshidratación se realiza en fase gaseosa.
- 35 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la reacción de deshidratación se realiza en un reactor de lecho fijo, de lecho fluidizado o de lecho fluidizado circulante.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la reacción de deshidratación se realiza en fase líquida.
- 40 13. Utilización de un catalizador que consiste en por lo menos un catalizador tal como se ha definido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y eventualmente 8, para convertir glicerol o glicerina en acroleína.

FIGURA 1

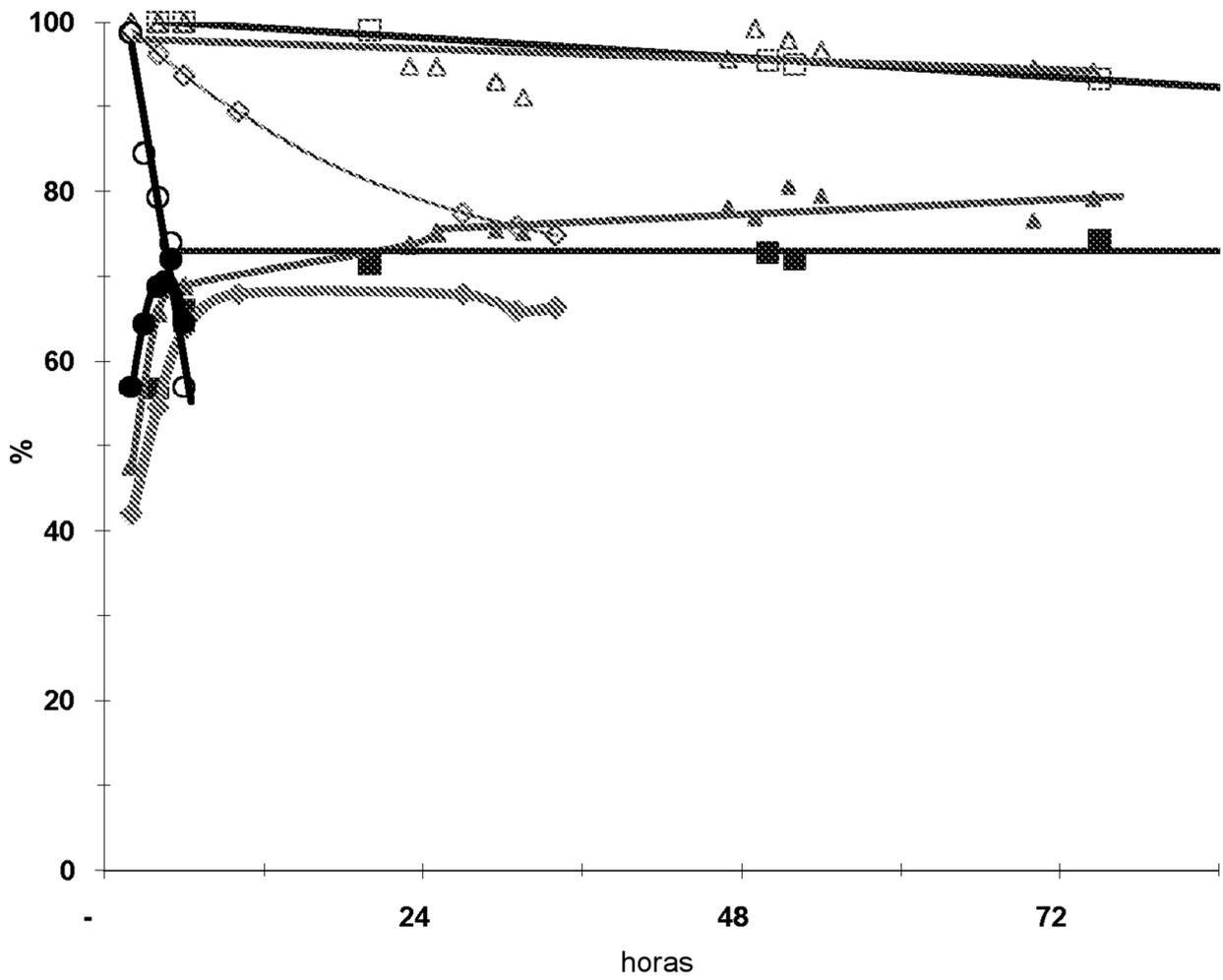


FIGURA 2

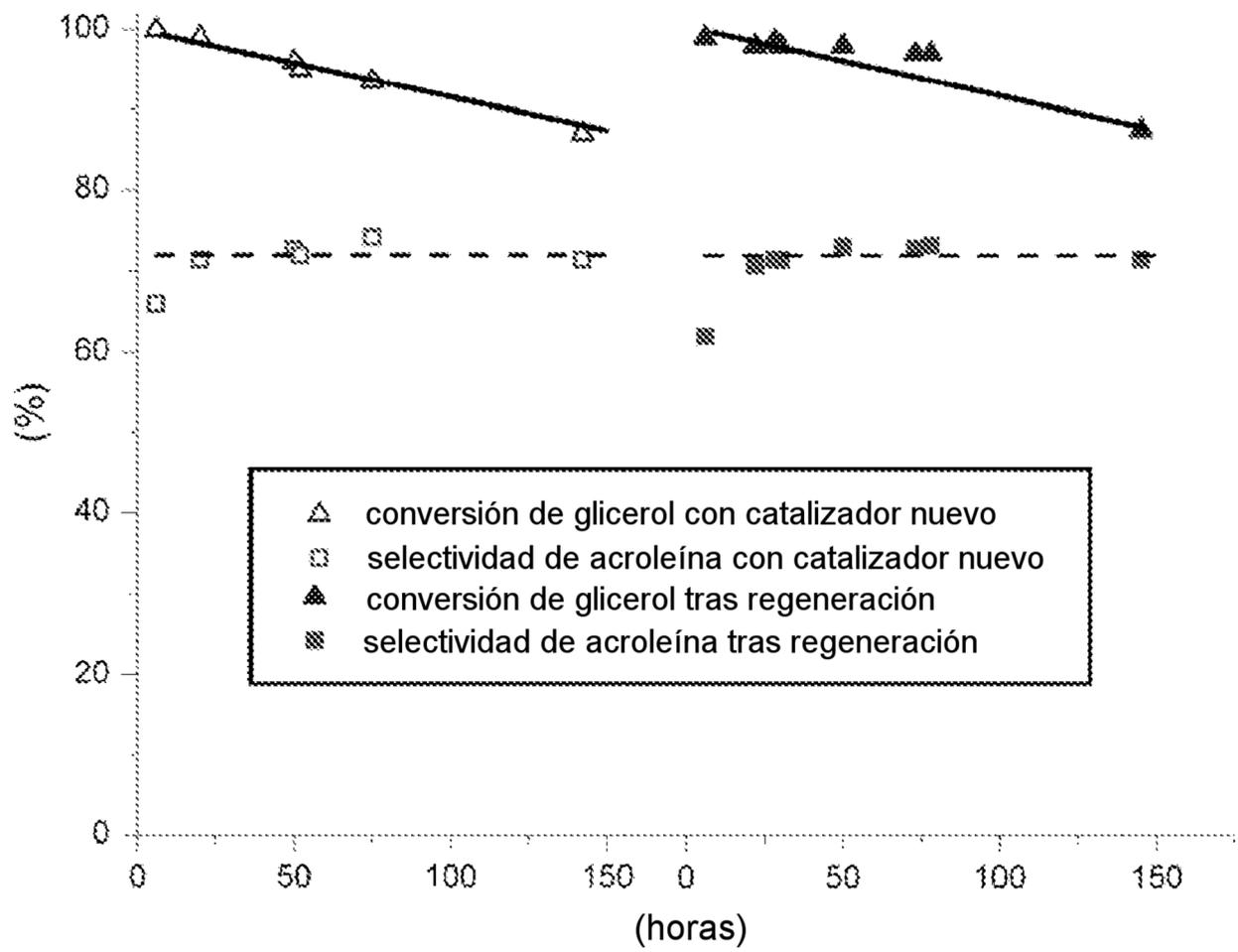


FIGURA 3

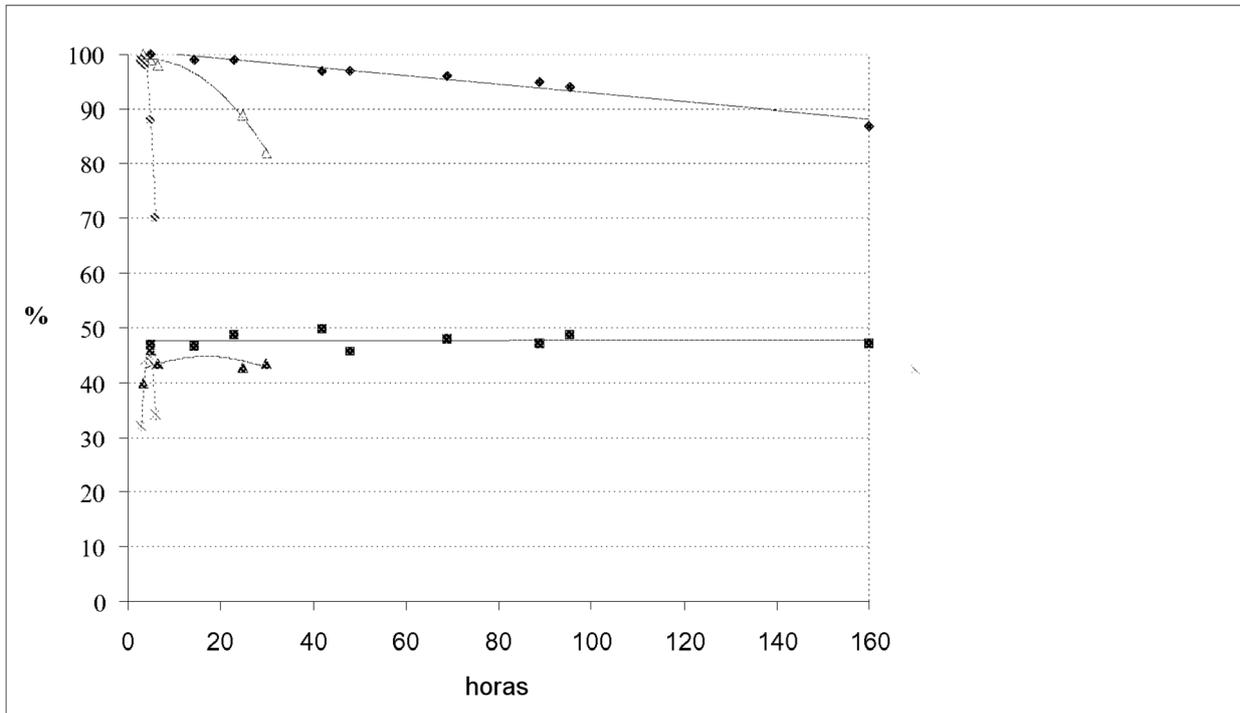


FIGURA 4

