



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 325 695**

51 Int. Cl.:
C07C 57/055 (2006.01)
C07C 45/52 (2006.01)
C07C 45/35 (2006.01)
C07C 57/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07731584 .4**
96 Fecha de presentación : **06.02.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1981835**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.10.2008**

54 Título: **Procedimiento de preparación de ácido acrílico.**

30 Prioridad: **07.02.2006 FR 06 01061**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.09.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.09.2009

73 Titular/es: **Arkema France**
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es: **Dubois, Jean-Luc**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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 ácido acrílico.

5 Dominio técnico

La presente invención se relaciona con un procedimiento de preparación de ácido acrílico a partir del propileno que comprende una primera etapa de oxidación del propileno en acroleína y una segunda etapa de oxidación de la acroleína en ácido acrílico, en la cual se emplea una etapa de deshidratación de glicerol en presencia de un gas que
10 contiene polipropileno, y más particularmente en presencia de un gas de reacción proveniente de la etapa de oxidación del propileno en acroleína.

Técnica anterior y problema técnico

15 El procedimiento de síntesis clásica del ácido acrílico utiliza una reacción catalítica del propileno con la ayuda de una mezcla que contiene oxígeno. Esta reacción se conduce generalmente en fase de vapor, y más a menudo en dos etapas:

20 - La primera etapa realiza la oxidación sensiblemente cuantitativa del propileno en una mezcla rica en acroleína, y en la cual el ácido acrílico es minoritario,

- La segunda etapa realiza la oxidación selectiva de la acroleína en ácido acrílico.

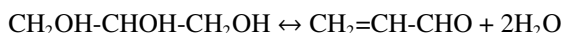
25 Las condiciones de reacción de estas dos etapas, realizadas en dos reactores en serie, son diferentes y necesitan catalizadores adaptados a la reacción. No es necesario aislar la acroleína en el curso de este procedimiento en dos etapas. La reacción puede igualmente ser conducida en un solo reactor, pero, en este caso, es necesario separar y reciclar grandes cantidades de acroleína en la etapa de oxidación.

30 En un cierto número de casos, puede ser interesante poder aumentar las capacidades de producción en ácido acrílico de las unidades existentes.

La producción de ácido acrílico es fuertemente dependiente de la materia prima propileno. El propileno obtenido por vaporización o ruptura catalítica de las fracciones del petróleo tiene el inconveniente de contribuir en el aumento del efecto invernadero, debido a su origen fósil. Por otro lado el recurso en propileno puede llegar a ser limitado. Aparece
35 por lo tanto particularmente interesante poder aumentar la productividad en ácido acrílico, reduciendo la dependencia de un recurso fósil.

40 Es conocido desde hace largo tiempo que el glicerol puede conducir a la obtención de acroleína. El glicerol es proveniente de la metanolisis de los aceites vegetales en el mismo tiempo que los ésteres metílicos que son, ellos mismos empleados particularmente como carburantes o combustibles en el gasóleo o en el fuel doméstico. Este producto natural que goza de un áurea “verde” es disponible en gran cantidad y puede ser almacenado y transportado sin dificultad. Numerosos estudios están consagrados a la valorización del glicerol según su grado de pureza, y la deshidratación del glicerol en acroleína es una de las vías consideradas.

45 La reacción considerada o puesta en juego para obtener la acroleína a partir de glicerol es:



50 Como regla general la reacción de hidratación es favorecida con bajas temperaturas, y la reacción de deshidratación es favorecida con las temperaturas elevadas. Para obtener la acroleína, es necesario por lo tanto emplear una temperatura suficiente, y/o un vacío parcial para desplazar la reacción. La reacción puede ser efectuada en fase líquida o en fase gaseosa. Este tipo de reacción es conocido por ser catalizado por ácidos. Diferentes procedimientos de síntesis de la acroleína a partir del glicerol están descritos en la técnica anterior; se pueden citar particularmente los documentos
55 FR 695931, US 2,558,520, WO 99/05085, US 5,387,720.

El documento WO 2005/073160 describe un procedimiento de preparación de ácido acrílico a partir del glicerol en dos etapas, la primera etapa que consiste en someter el glicerol a una reacción de deshidratación en fase gaseosa, la segunda etapa que consiste en someter el producto de reacción gaseosa así obtenido a una reacción de oxidación
60 en fase gaseosa. El documento EP-A-0257565 describe un procedimiento de preparación de ácido acrílico a partir de propileno en dos etapas.

Ha sido encontrado ahora que la reacción de deshidratación del glicerol en acroleína puede efectuarse en presencia de un gas que contiene propileno, y más particularmente en presencia de un gas de reacción proveniente de la etapa de oxidación catalítica en fase gaseosa del propileno en dos etapas para preparar ácido acrílico, lo que permite utilizar
65 una materia prima renovable aumentando la producción de ácido acrílico. Un procedimiento tal responde entonces a los criterios asociados al nuevo concepto de “química verde” en un marco global de desarrollo sostenible.

Exposición de la invención

El objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento de preparación de ácido acrílico a partir de propileno que comprende una primera etapa de oxidación de propileno en acroleína y una segunda etapa de oxidación de acroleína en ácido acrílico, caracterizado porque comprende una etapa de deshidratación de glicerol en presencia de un gas que contiene propileno.

Preferiblemente el gas que contiene el propileno es el gas de reacción proveniente de la etapa de oxidación del propileno en acroleína.

Sin que la solicitante esté obligada a explicación alguna, piensa que la etapa de deshidratación del glicerol permite refrigerar los gases de reacción provenientes de la primera etapa de oxidación del propileno en acroleína, antes de efectuar la segunda etapa de oxidación de la acroleína en ácido acrílico.

En efecto, en la reacción de oxidación del propileno en acroleína, los gases de reacción que salen de la zona de reacción a una temperatura elevada, siendo exotérmica la reacción de oxidación del propileno. En un procedimiento de preparación de ácido acrílico a partir de propileno en dos etapas, es necesario refrigerar los gases de reacción provenientes de la primera etapa de oxidación del propileno en acroleína antes de entrar en la segunda etapa de oxidación de la acroleína en ácido acrílico, pues la reacción de oxidación de la acroleína en ácido acrílico se efectúa a una temperatura más baja que la reacción de oxidación del propileno en acroleína. Además, la acroleína puede auto-inflamarse a las temperaturas elevadas que arrastran partes de rendimiento.

Este enfriamiento es en general obtenido gracias a un intercambiador térmico colocado más abajo de la zona catalítica de la primera etapa. El mismo efecto puede, en cualquier parte, ser obtenido gracias al empleo de una reacción endotérmica, tal como la deshidratación del glicerol. En la presente invención, la reacción de deshidratación del glicerol presenta la ventaja de conducir al mismo producto de reacción principal (acroleína) que la reacción de oxidación del propileno. De ello resulta así un aumento de la productividad en acroleína recuperando de manera eficaz el calor de la reacción de oxidación, y por consiguiente un aumento de la productividad en ácido acrílico. Otras características y ventajas de la invención resaltarán mejor con la lectura de la descripción que sigue y en referencia a las figuras anexas en las cuales:

- Las figuras 1, 2 y 3 representan esquemáticamente las configuraciones convencionales para la oxidación del propileno en ácido acrílico en dos etapas.

- Las figuras 4 y 5 representan esquemáticamente diferentes configuraciones que corresponden a modos de realización del procedimiento según la invención.

Exposición detallada de la invención

En el procedimiento de la invención, la etapa de deshidratación de glicerol es efectuada en fase gaseosa en presencia de un catalizador a una temperatura que va de 150°C a 500°C, preferiblemente comprendida entre 250°C y 350°C, y una presión comprendida entre 1 y 5 bars.

La etapa de deshidratación de glicerol se efectúa más arriba de la reacción de oxidación catalítica del propileno en acroleína en presencia del gas de alimentación que comprende el propileno, o más abajo de la reacción de oxidación catalítica del propileno en acroleína, en presencia de mezcla gaseosa proveniente de esta reacción. Puede ser integrada directamente en el reactor de oxidación o ser realizada en un reactor colocado inmediatamente más arriba o más abajo del reactor de oxidación del propileno en acroleína. Siendo la reacción de deshidratación débilmente endotérmica, no es necesario tener un lecho multitubular para esta reacción. El lecho fijo convencional así como una configuración en módulos (placas o canastas) puede convenir. Los módulos presentan la ventaja de que pueden ser cargados o descargados fácilmente cuando el catalizador es desactivado.

Los catalizadores que convienen son de materiales homogéneos o multifases, insolubles en el medio reactivo que tienen una acidez de Hammett, señalado H_0 inferior con a +2. Como se indica en la patente US 5,387,720 que hace referencia al artículo de K. Tanabe y en "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol 51, 1989, capítulo 1 y 2, la acidez de Hammett está determinada por titulación amina con la ayuda de indicadores o por absorción de una base en fase gaseosa. Los catalizadores responden al criterio de acidez H_0 inferior a +2 que pueden ser escogidos entre dos materiales silíceos naturales o de síntesis o las zeolitas ácidas; soportes minerales tales como óxidos, recubiertos por ácidos inorgánicos, mono, di, tri o poliácidos; óxidos u óxidos mixtos o incluso heteropoliácidos.

Ventajosamente, los catalizadores son escogidos entre las zeolitas, los compuestos Nafion® (a base de ácido sulfónico de polímeros fluorados), los aluminos clorados. Los ácidos y sales de ácidos fosfotúngsticos y/o silicotúngsticos y diferentes sólidos de tipo óxidos metálicos tales como óxido de tantalio Ta_2O_5 , óxido de niobio Nb_2O_5 , alúmino Al_2O_3 , óxido de titanio TiO_2 , zirconio ZrO_2 , óxido de estaño SnO_2 , sílice SiO_2 o sílico aluminato $SiO_2-Al_2O_3$, impregnados de funciones ácidas tales como borato BO_3 , sulfato SO_4 , tungstato WO_3 , fosfato PO_4 , silicatos SiO_2 , o molibdato MoO_3 . Según los datos de la literatura estos catalizadores tienen una acidez de Hammett H_0 inferior a +2.

ES 2 325 695 T3

Los catalizadores preferidos son los zirconios sulfatados, los zirconios fosfatados, los zirconios tungstenados, los zirconios silicados, los óxidos de titanio o de estaño sulfatados, los alúminos o sílices fosfatados.

Estos catalizadores tienen todos una acidez de Hammett H_0 inferior a +2, la acidez H_0 puede entonces variar en una gran medida, hasta valores que pueden alcanzar -20 en la escala de referencia con los indicadores de Hammett.

La tabla dada en la página 71 de la publicación sobre la catálisis ácido-básica (C. Marcilly) Volumen 1 de las ediciones Technip (n° ISBN 2-7108-0841-2) ilustra ejemplos de catalizadores sólidos en esta gama de acidez.

El glicerol es utilizado puro o bajo forma de solución acuosa concentrada o diluida. Ventajosamente se utiliza glicerol puro o una solución acuosa de glicerol de concentración que va del 10% al 100% en peso, preferiblemente yendo de 50% a 100% cuando se utiliza más abajo de la oxidación del propileno.

El vapor de agua presente en el gas de reacción proveniente de la etapa de oxidación del propileno en acroleína permite diluir la solución de glicerol y evitar así reacciones parásitas como la formación de éteres de glicerol o reacciones entre la acroleína producida y el glicerol.

En el modo de realización de la invención en donde la etapa de deshidratación de glicerol se efectúa más arriba de la reacción de oxidación catalítica del propileno, se puede utilizar una solución acuosa de glicerol, preferiblemente de concentración que va de 10% a 50% en peso, más particularmente de 15% a 30% en peso.

El glicerol puede ser inyectado bajo forma líquida o bajo forma gaseosa. La inyección bajo forma líquida permite beneficiarse del calor latente de vaporización del glicerol, permitiendo así refrigerar los gases provenientes de la etapa más arriba de la oxidación del propileno. En este caso, el catalizador de deshidratación puede ser precedido de un lecho de inertes sobre el cual se efectúa la vaporización del glicerol. Puede ser inyectado bajo forma gaseosa a una temperatura inferior a la del gas que sale de la zona de oxidación, lo que permite acentuar incluso el efecto de enfriamiento de estos gases. Por otro lado, el glicerol puede ser inyectado bajo presión de manera que la expansión del gas permita un consumo suplementario de calor.

La mezcla gaseosa que alimenta el reactor para la primera etapa de oxidación del propileno en acroleína está generalmente constituida de propileno, vapor de agua, de un gas inerte que puede ser nitrógeno o argón, o de oxígeno molecular o de un gas que contiene oxígeno molecular.

El gas de reacción proveniente de la etapa de oxidación del propileno en acroleína está generalmente constituido de una mezcla de gases que no están reaccionando (propileno no transformado, propano presente inicialmente en el propileno, gas inerte, vapor de agua, oxígeno, CO, CO₂), de acroleína producto y de diferentes subproductos tales como ácido acrílico, ácido acético y otros compuestos minoritarios.

La reacción de deshidratación de glicerol en el procedimiento según la invención se efectúa por consiguiente en presencia de oxígeno molecular que se encuentra, ya sea en la mezcla gaseosa que alimenta el reactor para la primera etapa de oxidación del propileno en acroleína, o ya sea en la mezcla gaseosa proveniente de la etapa de oxidación del propileno en acroleína. El oxígeno molecular puede estar presente bajo forma de aire o bajo forma de una mezcla de gas que contiene oxígeno molecular. Según un modo de realización de la invención, es posible añadir una cantidad suplementaria de oxígeno molecular o de un gas que contiene oxígeno molecular para la etapa de deshidratación del glicerol. La presencia de oxígeno permite limitar la desactivación del catalizador de deshidratación por formación de coque. Además, la adición de oxígeno mejora el rendimiento de la reacción para numerosos sistemas catalíticos.

La reacción de oxidación catalítica del propileno en ácido acrílico en dos etapas en el procedimiento según la invención se efectúa según condiciones conocidas del experto en la técnica, haciendo pasar una mezcla gaseosa que puede llevar propileno, vapor de agua, un gas inerte que puede ser nitrógeno o argón y oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular, sobre un catalizador de oxidación del propileno para obtener una mezcla gaseosa rica en acroleína. Luego, la reacción de oxidación selectiva de la acroleína en ácido acrílico se efectúa sobre un catalizador adaptado de oxidación de la acroleína. El procedimiento puede ser aplicado un solo reactor o en dos reactores colocados en serie. Los reactores son generalmente reactores multitubulares en lecho fijo. Es posible también utilizar un intercambiador con placas con una disposición modular del catalizador tal como se escribe en los documentos EP 995491, EP 1147807 o US 2005/0020851.

En el caso en donde la oxidación catalítica del propileno se efectúa en presencia de un balasto térmico, tal como se escribe por ejemplo en el documento EP 293224 A1, que permite el empleo de un caudal de propileno más elevado, la mezcla gaseosa proveniente de la reacción posee un calor específico Cp más elevado. El procedimiento según la invención es particularmente ventajoso en este caso para evacuar el exceso de calor transportado por los gases de reacción.

Un modo de realización preferido de la invención consiste en utilizar propano como gas inerte en sustitución de todo o parte del nitrógeno del aire. El propano, gracias a su calor específico más elevado introduce más calorías hacia el reactor, lo que permite efectuar la reacción de deshidratación del glicerol más fácilmente. El gas proveniente de la etapa de deshidratación contiene entonces como constituyentes principales vapor de agua, propano, acroleína y oxígeno residual. Este gas alimenta entonces directamente la etapa de oxidación de la acroleína en ácido acrílico. En

este caso, el propano es útil para llevarse calorías de la reacción de oxidación que es fuertemente exotérmica. Después de la absorción del ácido acrílico, los gases ricos en propano pueden ser reciclados hacia la etapa de deshidratación. Preferiblemente, el gas sufre tratamientos de purificación con el fin de eliminar impurezas que pueden ser molestas para las reacciones de deshidratación y de oxidación, tales como el CO y/o CO₂, y con el fin de limitar la concentración de estas impurezas en el bucle de reciclado. En este caso, es particularmente ventajoso restringir la concentración en argón en el bucle de gas debido a su muy débil calor específico. Como técnicas de separación utilizables solas o en combinación, se pueden citar la oxidación selectiva del CO en CO₂, el lavado con aminas, el lavado con potasa, las técnicas de absorción, la separación con membranas o la separación criogénica.

En referencia a las Figuras 1 y 2, en un procedimiento convencional de oxidación del propileno en ácido acrílico en dos etapas en un solo reactor, se hace pasar en un reactor multitubular de abajo hacia arriba, una mezcla gaseosa 1 que comprende propileno, vapor de agua, nitrógeno y oxígeno molecular, sobre un catalizador 2 de oxidación del propileno. La mezcla proveniente de esta reacción, comprende los gases que no hayan reaccionado, la acroleína producida y los subproductos, pasa enseguida sobre un catalizador 4 de oxidación de la acroleína en ácido acrílico. Se obtiene una mezcla 10 que comprende el ácido acrílico producido, la acroleína residual, los gases que no hayan reaccionado, el agua y los subproductos. Los fluidos refrigerantes que circulan en 6 y 7 de manera que mantengan una temperatura de reacción que puede ser comprendida entre 300°C y 380°C para la reacción de oxidación del propileno en acroleína y una temperatura que puede estar comprendida entre 260°C y 320°C para la oxidación de la acroleína en ácido acrílico. Un intercambiador térmico 8 que permite refrigerar los gases de reacción es colocado más abajo de las dos etapas de oxidación, como en la Figura 1; preferiblemente, el intercambiador térmico 8 de la Figura 1 está más abajo del reactor y no en el reactor, lo que facilita recargar y descargar el reactor. Un segundo intercambiador térmico 8 puede ser colocado entre los dos lechos catalíticos, como se representa en la figura 2, lo que permite refrigerar la mezcla gaseosa intermedia.

En referencia a la Figura 3, en un procedimiento convencional de oxidación del propileno en ácido acrílico en dos etapas en dos reactores consecutivos se hace pasar en un primer reactor multitubular de arriba hacia abajo, una mezcla gaseosa 1 que comprende polipropileno, vapor de agua, nitrógeno y oxígeno molecular, sobre un catalizador 2 de oxidación del propileno. La mezcla 3 resultante de esta reacción, comprende los gases que no hayan reaccionado, la acroleína producida y los subproductos, alimenta un segundo reactor que comprende un catalizador 4 de oxidación de la acroleína en ácido acrílico. El segundo reactor es eventualmente alimentado en 9 por oxígeno o aire. Se obtiene una mezcla 10 que comprende el producto ácido acrílico, la acroleína residual, los gases que no hayan reaccionado, agua y los subproductos. Fluidos refrigerantes que circulan en 6 y 7 de manera que mantengan una temperatura de reacción que pueda estar comprendida entre 300°C y 380°C para la reacción de oxidación del propileno en acroleína y una temperatura comprendida entre 260°C y 320°C para la oxidación de la acroleína en ácido acrílico. Un intercambiador térmico 8 que permite refrigerar los gases de reacción provenientes de la primera etapa y colocados en la parte inferior del primer reactor. Un segundo intercambiador térmico 8 está colocado más abajo de las dos etapas de oxidación. Los intercambiadores 8 pueden estar en el exterior de los reactores.

Conforme a un primer modo de realización del procedimiento según la invención, ilustrado de manera esquemático en la Figura 4, el intercambiador térmico 8 en la configuración convencional de la Figura 2, colocado entre los dos lechos catalíticos y que permite refrigerar la mezcla gaseosa proveniente de la reacción de oxidación del propileno en acroleína, es reemplazado por una etapa de deshidratación de glicerol. Esta etapa consiste en hacer pasar una mezcla 11 constituida de glicerol bajo forma de solución acuosa vaporizada y eventualmente de oxígeno, al mismo tiempo que la mezcla gaseosa que sale de la zona de oxidación comprende el catalizador 2 de oxidación del propileno en acroleína, sobre un catalizador 5 de deshidratación del glicerol. Se obtiene a la salida de la zona que comprende el catalizador 5, una mezcla de acroleína resultante a la vez de la reacción de oxidación del propileno y de la reacción de deshidratación del glicerol, así como los subproductos provenientes de estas dos reacciones. Esta mezcla pasa enseguida sobre el catalizador 4 sobre el cual la acroleína es oxidada a ácido acrílico. Se obtiene una mezcla 10 que comprende el ácido acrílico producido, la acroleína residual, los gases que no hayan reaccionado, agua y los subproductos.

Conforme a un segundo modo de realización del procedimiento de la invención, ilustrado de manera esquemático en la Figura 5, el intercambiador térmico 8 colocado hacia abajo del primer reactor en un procedimiento convencional de oxidación del propileno en ácido acrílico en dos etapas en dos reactores consecutivos, tal como se representa en la Figura 3, es reemplazado por una etapa de deshidratación de glicerol. Esta etapa consiste en hacer pasar una mezcla 11, constituida de glicerol bajo forma de solución acuosa vaporizado y eventualmente de oxígeno, al mismo tiempo que la mezcla gaseosa que sale de la zona de oxidación comprende el catalizador 2 de oxidación del propileno en acroleína sobre un catalizador 5 de deshidratación del glicerol. Se obtiene, a la salida de la zona que comprende el catalizador 5, una mezcla 3 de acroleína resultante a la vez de la reacción de oxidación del propileno y de la reacción de deshidratación del glicerol, así como los subproductos provenientes de estas dos reacciones. Esta mezcla 3 alimenta el segundo reactor que comprende el catalizador 4 sobre el cual la acroleína es oxidada en ácido acrílico. Se obtiene una mezcla 10 que comprende el ácido acrílico producido, la acroleína residual, los gases que no hayan reaccionado, agua y los subproductos.

Según el procedimiento de la invención, es posible obtener una ganancia de productividad en ácido acrílico del orden de 50 a 200% con respecto a los procedimientos convencionales.

Se puede considerar emplear otra reacción endotérmica como la de deshidratación del glicerol para recuperar de manera eficaz el calor de reacción de oxidación del propileno en acroleína. Particularmente, la reacción de oxideshi-

ES 2 325 695 T3

dratación de propano diol-1,3, o la deshidratación de propanol-1 o propanol-2, son también interesantes bajo ciertos aspectos, más particularmente si el lecho de catalizador de deshidratación es colocado hacia arriba del reactor de oxidación del propileno en acroleína. En efecto, la deshidratación del propano diol-1,3 puede conducir al alcohol alílico, que a su vez, puede oxidarse sobre el catalizador de oxidación del propileno en acroleína. El propanol-1 o el propanol-2, puede deshidratarse en propileno y oxidarse enseguida en acroleína sobre el catalizador de oxidación.

Los ejemplos que siguen ilustran la presente invención sin no obstante en limitar lo anotado.

En los ejemplos, los productos formados, acroleína y ácido acrílico son analizados por cromatografía sobre columna capilar EC-1000 montado sobre un cromatógrafo HP6980 equipado de un detector FID. El análisis cuantitativo es efectuado con un patrón externo.

Ejemplo 1

Se utiliza una configuración de reactor en el cual el glicerol es co-alimentado con la mezcla gaseosa que contiene el propileno de arriba hacia abajo, y comprende tres lechos de catalizador. El reactor en pirex está provisto de un fritado para retener el catalizador.

Se carga en primer lugar una maza de 5 g de catalizador de oxidación de acroleína en ácido acrílico de referencia ACS4 (de Nippon Shokubai), reducida a polvo en una granulometría de 100 a 160 micrones, diluido con 5 ml de carburo de silicio de granulometría 0,125 mm. A continuación se carga 9 ml de carburo de silicio de granulometría 0,5 mm. A continuación se carga 6,498 g de catalizador de oxidación de propileno en acroleína de referencia ACF4 (de Nippon Shokubai), diluido con 7 ml de carburo de silicio de granulometría 0,125 mm. A continuación se cargan diferentes lechos de carburo de silicio de manera que separa el catalizador de oxidación del propileno del catalizador de deshidratación y se controla independientemente su temperatura: 2 ml de granulometría 0,125 mm, luego 7 ml de granulometría 0,5 mm y de nuevo 2 ml de 0,125 mm, y finalmente 1 ml de 0,062 mm. A continuación se carga 1,537 g de catalizador de deshidratación de referencia Z1044 (zirconio tungstenado de Dailchi Kigenso KK), diluido con 4 ml de carburo de silicio de 0,062 mm. Y finalmente, el reactor es completado hasta lo alto con carburo de silicio de granulometría 0,125 mm (2 ml) y 0,5 mm luego 1,19 mm.

El reactor es a continuación conectado a la instalación de prueba. Las temperaturas de las tres capas de catalizador son reguladas de manera independiente a 305°C por las dos capas superiores de deshidratación del glicerol y de oxidación del propileno, y a 280°C para la capa inferior de oxidación de la acroleína en ácido acrílico.

El reactor es alimentado por una mezcla gaseosa de propileno/oxígeno/helio-criptón/agua-glicerol con rendimientos molares por hora (expresados en micromoles por hora) 30089/55584/288393/agua: 53489 - glicerol: 4509. La mezcla gaseosa helio-criptón contiene 4,92% de criptón que sirve de patrón interno. La mezcla agua-glicerol contiene 30% en peso de glicerol. Estas condiciones representan un rendimiento molar de compuestos en C₃ (propileno + glicerol) de 34598 micromoles/h. Los efluentes son colectados a la salida del reactor por una trampa fría con hielo y la acroleína y el ácido acrílico producidos son dosificados por análisis cromatográfico.

Los efluentes son acumulados en la trampa durante una duración de 80 minutos. Los gases no condensables son analizados durante la duración del balance. La cantidad de acroleína producida es de 503 micromoles/h y la cantidad de ácido acrílico es de 26103 micromoles/h.

Ejemplo 2

(Comparativo)

Se reproduce el ejemplo 1, pero la solución acuosa de glicerol es reemplazada por agua pura. Los rendimientos molares de los reactivos son entonces: propileno/oxígeno/helio-criptón/agua-glicerol: 30089/55584/288393/agua: 76666 - glicerol: 0 (micromoles/h).

Los efluentes son acumulados en la trampa durante una duración de 78 minutos. Los gases no condensables son analizados durante la duración del balance. La cantidad de acroleína producida es de 457 micromoles/h, y la cantidad de ácido acrílico es de 23257 micromoles/h.

Ejemplo 3

(Comparativo)

Se reproduce el ejemplo 2, pero reemplazando el catalizador de deshidratación por carburo de silicio. Se utilizan las mismas condiciones de alimentación.

Los efluentes son acumulados en la trampa durante una duración de 75 minutos. Los gases no condensables son analizados durante la duración del balance. La cantidad de acroleína producida es de 521 micromoles/h, y la cantidad de ácido acrílico es de 23363 micromoles/h.

ES 2 325 695 T3

Ejemplo 4

Se utiliza una configuración de reactor que comprende tres lechos de catalizador con una alimentación de mezcla gaseosa que contiene el propileno de arriba hacia abajo y una alimentación intermedia para la solución de glicerol. El reactor en pirex está provisto de un fritado para retener el catalizador.

Se carga en primer lugar una masa de 5 g de catalizador de oxidación de acroleína en ácido acrílico de referencia ACS4 (de Nippon Shokubai), reducida a polvo con una granulometría de 100 a 160 micrones, diluido con 5 ml de carburo de silicio de granulometría 0,125 mm. A continuación se carga 9 ml de carburo de silicio de granulometría 0,5 mm. A continuación se carga una masa de 1,578 g de catalizador de deshidratación del glicerol de referencia Z1044 (zirconio tungstenado de Dailchi Kigenso KK), diluido con 4 ml de carburo de silicio de granulometría 0,062 mm.

A continuación se cargan diferentes lechos de carburo de silicio de manera que separe el catalizador de deshidratación del catalizador de oxidación del propileno y controle independientemente su temperatura y permita la inyección de una solución acuosa de glicerol o de glicerol hidratado entre los dos lechos del catalizador: 4 ml de granulometría 0,125 mm, luego 7 ml de granulometría 0,5 mm y de nuevo 2 ml de 0,125 mm. A continuación se carga, 6,578 g de catalizador de oxidación del propileno en acroleína de referencia ACF4 (de Nippon Shokubai), diluido con 7 ml de carburo de silicio de granulometría 0,125 mm. Y finalmente, el reactor es completado hasta lo alto con carburo de silicio de granulometría 0,125 mm (2 ml) y 0,5 mm luego 1,19 mm.

El reactor es a continuación conectado con la instalación de prueba. Las temperaturas de las capas del catalizador son reguladas de manera independiente a 260°C para las capas inferiores de deshidratación del glicerol y de oxidación de la acroleína en ácido acrílico, y a 305°C para la capa superior de oxidación del propileno en acroleína.

El reactor es alimentado por una mezcla gaseosa de propileno/oxígeno/helio/criptón/agua en su parte superior con rendimientos molares por hora (expresados en micromoles por hora) 30089/55584/288393/76666. La mezcla gaseosa helio-criptón contiene 4,92% de criptón que sirve de patrón interno. Una mezcla agua-glicerol que contiene 80% en peso de glicerol, es alimentada entre la capa de catalizador de oxidación del propileno y b catalizador de deshidratación con un rendimiento glicerol/agua:4530/5794 (micromoles/h). Estas condiciones representan un rendimiento molar total de compuestos en C₃ (propileno + glicerol) de 34619 micromoles/h.

Los efluentes son conectados a la salida del reactor por una trampa fría con hielo y la acroleína y el ácido acrílico producidos son dosificados por análisis cromatográfico.

Los efluentes son acumulados en la trampa durante una duración de 84 minutos. Los gases no condensables son analizados durante la duración del balance. La cantidad de acroleína producida es de 389 micromoles/h, y la cantidad de ácido acrílico es de 26360 micromoles/h. El propileno residual es de 2613 micromoles/h.

Ejemplo 5

Se reproduce el ejemplo 4, pero utilizando una solución de glicerol con 95% en peso (glicerol hidratado).

Los rendimientos molares por hora (en micromoles por hora) de los constituyentes de la mezcla son los siguientes: propileno/oxígeno/helio-criptón/agua: 30089/55584/288393/76666 para la alimentación superior, y glicerol/agua: 8220/2205 para la alimentación intermedia. Estas condiciones representan un rendimiento molar total de compuestos en C₃ (propileno + glicerol) de 38309 micromoles/h.

Los efluentes son acumulados en la trampa durante una duración de 81 minutos. Los gases no condensables son analizados durante la duración del balance.

La cantidad de acroleína producida es de 633 micromoles/h, y la cantidad de ácido acrílico es de 29898 micromoles/h. El propileno residual es de 2803 micromoles/h.

Ejemplo 6

Se reproduce el ejemplo 4, pero utilizando una solución de glicerol con 70% en peso. Los rendimientos molares por hora (en micromoles por hora) de los constituyentes de la mezcla son los siguientes: propileno/oxígeno/helio-criptón/agua: 30089/55584/288393/76666 para la alimentación superior, y glicerol/agua: 6350/13923. Estas condiciones representan un rendimiento molar total de compuestos en C₃ (propileno + glicerol) de 364393 micromoles/h.

Los efluentes son acumulados en la trampa durante una duración de 78 minutos. Los gases no condensables son analizados durante la duración del balance.

La cantidad de acroleína producida es de 612 micromoles/h, y la cantidad de ácido acrílico es de 28212 micromoles/h. El propileno residual es de 2702 micromoles/h.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de preparación de ácido acrílico a partir de propileno que comprende una primera etapa de oxidación del propileno en acroleína y una segunda etapa de oxidación de la acroleína en ácido acrílico, **caracterizado** porque comprende una etapa de deshidratación del glicerol en presencia de un gas que contiene propileno.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el gas que contiene propileno es el gas de reacción proveniente de la etapa de oxidación del propileno en acroleína.

10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque la reacción de deshidratación es efectuada en base gaseosa en presencia de un catalizador.

15 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se añade oxígeno molecular para la etapa de deshidratación del glicerol.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el glicerol es inyectado bajo forma líquida o bajo forma gaseosa.

20 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se utiliza glicerol puro, o bajo forma de solución acuosa concentrada o diluida.

25 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la oxidación del propileno es realizada en presencia de un balasto térmico.

30

35

40

45

50

55

60

65

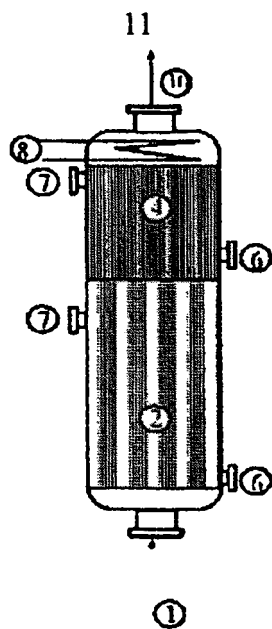


Figura 1

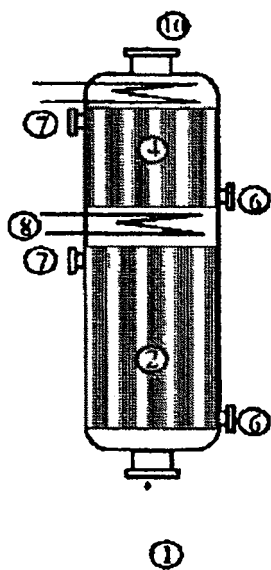


Figura 2

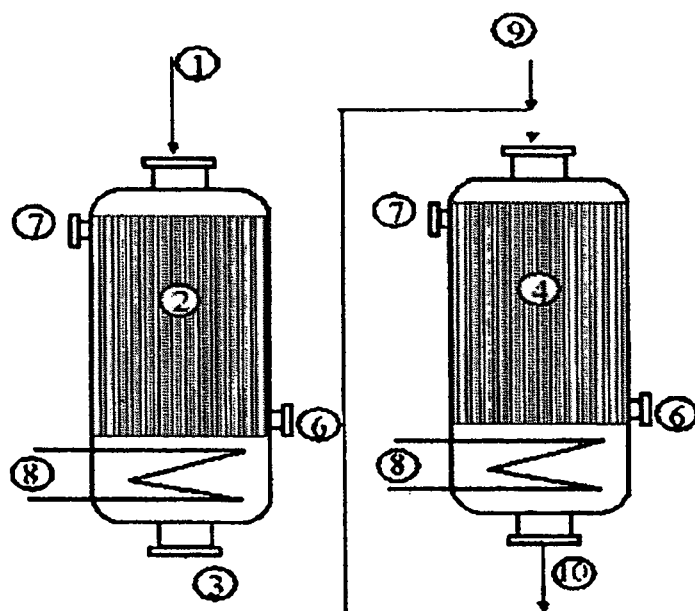


Figura 3

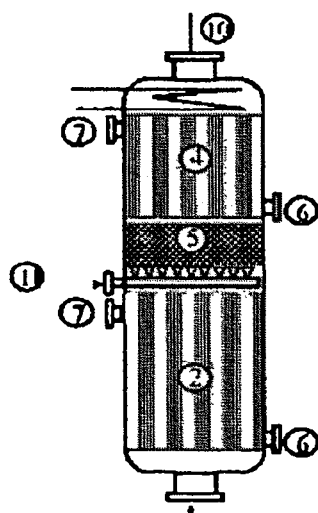


Figura 4

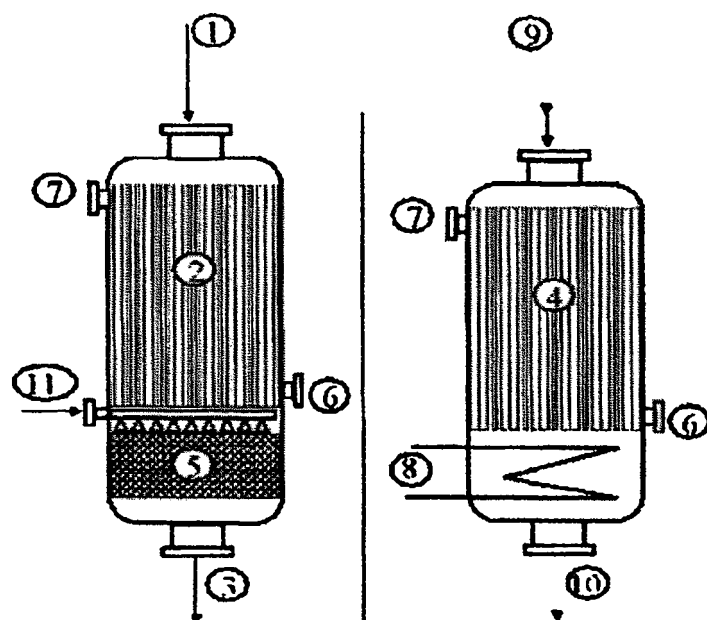


Figura 5