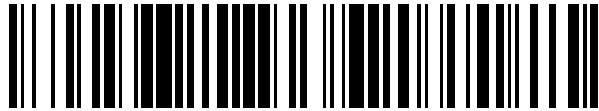


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 355 782**

21 Número de solicitud: 200930318

51 Int. Cl.:

C07D 317/36 (2006.01) **B01J 23/02** (2006.01)

B01J 21/16 (2006.01)

B01J 21/14 (2006.01)

B01J 21/08 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 29/87 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **16.06.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2011**

Fecha de la concesión: **24.01.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **03.02.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
03.02.2012

73 Titular/es:

REPSOL YPF, S.A. (Titular al 75%)

PASEO DE LA CASTELLANA, 278

28046 MADRID, ES y

ACCIONA BIOCMBUSTIBLES, S.A. (Titular al 25%)

72 Inventor/es:

EZQUERRO MANGADO, ALFONSO;

PÉREZ MOLINERO, CRISTINA;

CORMA CANÓS, AVELINO;

CLIMENT OLMEDO, MARÍA JOSÉ;

IBORRA CHORNET, SARA;

FRUTOS ESCRIG, PILAR DE y

VELTY, ALEXANDRA

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **CATALIZADORES HETEROGÉNEOS PARA LA OBTENCIÓN DE CARBONATO DE GLICEROL.**

57 Resumen:

Catalizadores heterogéneos para la obtención de carbonato de glicerol.

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de carbonato de glicerol que comprende la transesterificación de alquilen o alquil carbonatos con glicerina, caracterizado porque el proceso comprende un catalizador inorgánico básico heterogéneo y en el que la presión durante el proceso de 10 transesterificación es superior a las 0,3 atmósferas.

ES 2 355 782 B1

DESCRIPCIÓN

Catalizadores heterogéneos para la obtención de carbonato de glicerol.

- 5 Preparación de carbonato de glicerol (CG) por reacción de transesterificación entre alquilen o alquil carbonatos y glicerol en presencia de catalizadores básicos heterogéneos.

Estado de la técnica anterior

- 10 El carbonato de glicerol (4-hidroximetil-1,3-dioxalan-2-ona) (CG) es ampliamente utilizado como disolvente práctico en resinas y plásticos y como aditivo. Por otra parte, la presencia de un grupo carbonato cíclico y un grupo hidroximetil hace que sean importantes intermedios de reacción. Así, reaccionan con anhídridos para formar ésteres, con isocianatos para obtener uretanos, con diaminas para formar poliuretanos, etc. Es también el intermedio más importante para la obtención del glicidol, un precursor muy utilizado en la preparación de polímeros.

- 15 Debido a sus propiedades físicas de baja toxicidad, baja inflamabilidad, baja velocidad de evaporación, y humectante, también se utiliza ampliamente en la industria cosmética como disolvente y como portador de principios activos en preparados farmacéuticos.

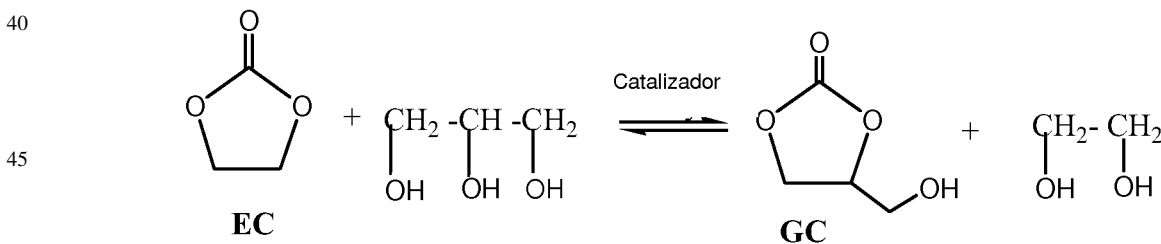
- 20 El carbonato de glicerol (CG) puede obtenerse tratando la glicerina con una fuente de carbonato (como el fosgeno, un dialquil carbonato o un alquencil carbonato), con urea, monóxido de carbono y oxígeno o al reaccionar dióxido de carbono con glicidol.

- 25 Uno de los procesos preferidos para la síntesis de CG es la transesterificación, reacción sobre la que existen ejemplos en el estado del arte aunque, según los antecedentes, hay problemas en la aplicabilidad a un proceso industrial debido a uno o varios de los puntos siguientes: condiciones de reacción (alto vacío y/o alta temperatura), necesarios tiempos de reacción elevados y existencia de problemas de descomposición del carbonato de glicerol en el medio de reacción que hacen que la selectividad al producto deseado disminuya además de problemas añadidos de aislamiento y purificación de producto.

- 30 La transesterificación de carbonatos es una reacción química que puede tener lugar, según se indica en el esquema I, entre un carbonato orgánico (alquil o alquilen) y glicerina dando lugar a un nuevo carbonato (carbonato de glicerol, CG) y otro alcohol. En el esquema 1 se parte del etilencarbonato (EC)

35

Esquema I



- 55 Por otra parte, la reacción de transesterificación es un proceso aceptable desde el punto de vista medio ambiental dado que permite la utilización, como productos de partida para la obtención de CG, de glicerina (subproducto de la obtención del biodiesel) y alquil o alquilen carbonatos que poseen baja toxicidad, baja velocidad de evaporación, y alta biodegradabilidad, como por ejemplo el etilen carbonato. En los últimos años la utilización de la glicerina para la obtención de productos de mayor valor añadido ha cobrado una especial relevancia, dado que se obtiene como coproducto en el proceso de obtención de biodiesel en cantidades equimoleculares con el biodiesel.

- 60 Los catalizadores más utilizados por la industria para llevar a cabo las reacciones de transesterificación son principalmente catalizadores homogéneos basados en hidróxidos metálicos como el hidróxido sódico y el hidróxido potásico. También, aunque en menor proporción, se utilizan otras bases inorgánicas solubles en el medio de reacción como por ejemplo NaHCO_3 , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 y $\text{Li}(\text{OH})$. En todos los casos se tiene que usar al menos un equivalente del catalizador, lo que conlleva que éste se tenga que neutralizar con un equivalente de ácido para poder eliminarlo como sal en la forma correspondiente (como por ejemplo sulfato de sodio), antes de eliminar el alcohol o diol formado por
- 65 destilación.

J. B. Bell y col. en la patente U.S. 2,915,529 (1959) describen un método de transesterificación de dialquil carbonatos o alquilen carbonatos como etilencarbonato (EC) con glicerina utilizando catalizadores básicos homogéneos tales como Na(OH) o bicarbonato sódico, a temperaturas entre 125 y 135°C obteniendo rendimientos de CG que oscilan entre el 68 y el 81%. Para la separación del CG de la mezcla de reacción se requiere una primera etapa de neutralización con ácidos (ácido sulfúrico, ácido fosfórico, p-toluenosulfónico, etc.) y una destilación a presión reducida con el fin de eliminar el alcohol o glicol formado. El residuo que contiene glicerina sin reaccionar dialquil carbonato o EC y glicérol carbonato formado, debe ser de nuevo acidificado con el objeto de prevenir la descomposición de CG durante la destilación de los productos de reacción. La separación de CG requiere de tratamientos complementarios delicados que constituyen una desventaja de este método.

En general, la transesterificación utilizando catalizadores homogéneos son procesos costosos, en los que el catalizador no es recuperable, y donde además, la utilización de hidróxidos alcalinos provoca la formación de gran cantidad de sales que implican un gasto de ácido elevado y complican la recuperación de carbonato de glicérol.

Sugita *et al.* en la patente JP-A. 06,329,663 (1994) describen un método de transesterificación de etilen carbonato con glicerina utilizando como catalizador un óxido metálico, como por ejemplo el óxido de aluminio. Para que la reacción avance los autores indican que la reacción se tiene que llevar a cabo a presión reducida, a menos de 70 mmHg (0,09 atm), a temperaturas entre 135-140°C y eliminando constantemente el etilenglicol formado. Para conseguir la conversión total de la reacción, después de 3 h de reacción, se tiene que incrementar la temperatura a más de 150°C y reducir la presión a solo 1 mmHg (0,001 atm.). La desventaja del método desde el punto de vista industrial es que se requieren condiciones drásticas de reacción (elevadas temperaturas y alto vacío) lo que supone un alto riesgo de descomposición del CG y el uso de equipos altamente especializados. En la patente se describe un método alternativo, utilizando tetrabutil titanato como catalizador, que tiene lugar a presión atmosférica pero la temperatura se tiene que elevar a valores comprendidos entre 166 y 178°C para que la reacción tenga lugar y eso provoca la descomposición del producto final.

Roger A. Grey en la patente U.S. 5,091,543 (1992) describe la preparación de carbonatos cíclicos a partir de alquil carbonatos (dimetil carbonato) y 1,2- ó 1,3-dioles en presencia de sales de alquil amonio cuaternario y resinas intercambiadoras de iones como Amberlit y Dowex. En el proceso de transesterificación se forman productos secundarios (monocarbonato de diol y bicarbonato de diol) dando lugar a una mezcla compleja que requiere varias operaciones finales de separación para aislar el carbonato cíclico. Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de Amberlit a la temperatura de 120°C, se obtiene una conversión del 53% de CG tras 20 h de reacción.

Z. Mouloungui en la patente EP 0 739 888 A1 (1996) describe un procedimiento para la fabricación de carbonato de glicérol a partir de un carbonato orgánico cíclico, en concreto carbonato de etilenglicol o propilenglicol, y glicérol. Los catalizadores utilizados son resinas aniónicas macroporosas hidroxiladas o bicarbonatadas (Amberlit). También se utilizan zeolitas tridimensionales (Y, X) que poseen centros básicos. El proceso dura entre 1 a 2 horas, se lleva a cabo eliminando constantemente el glicol formado, lo cual implica altas temperaturas y/o elevado vacío dado el relativo alto punto de ebullición tanto del etilen como del propilenglicol. Según la información facilitada en la patente este proceso está restringido a que el carbonato de partida sea cíclico, preferiblemente etilen o propilen carbonato. Los tiempos de reacción unido a la necesidad de destilar en continuo el glicol correspondiente, hace que resulte muy complejo el trasladar estas condiciones a un proceso industrial en continuo.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un proceso para la preparación de carbonato de glicérol que comprende la transesterificación entre carbonatos orgánicos (preferentemente etilen carbonato) y glicerina utilizando catalizadores básicos heterogéneos. Estos catalizadores permiten una fácil separación del crudo de reacción y pueden ser reutilizados. Además permiten su uso en reactores de lecho fijo lo cual hace el proceso más atractivo desde el punto de vista industrial. Además la reacción puede tener lugar en unas condiciones suaves de temperatura y presión, pudiéndose conseguir selectividades superiores al 90% de carbonato de glicérol con una conversión del orden del 80 al 96% en tiempos de reacciones del orden de minutos, lo que evita la descomposición del CG formado.

El primer aspecto de la presente invención es un proceso para la preparación de carbonato de glicérol que comprende la transesterificación de alquilen o alquil carbonatos con glicerina, caracterizado porque el proceso comprende un catalizador inorgánico básico heterogéneo y en el que la presión durante el proceso de transesterificación es superior a las 0,3 atmósferas.

En una realización preferida el catalizador es al menos uno seleccionado entre hidrotalcitas, derivados de las hidrotalcitas, derivados de las sepiolitas, derivados de las sílices, derivados de las zeolitas deslaminadas, materiales mesoporosos y derivados de los materiales mesoporosos. Preferiblemente el catalizador es una hidrotalcita, cuya relación MIII/(MIII+ MII) preferiblemente está comprendida entre 0,20 y 0,35.

La reacción también puede ser catalizada por los derivados de las hidrotalcitas, y especialmente por los derivados óxidos de estas. La relación MIII/(MIII+ MII) preferiblemente de los derivados de la hidrotalcita está comprendida entre 0,10 y 0,45. En una realización preferida los derivados óxidos han sido sometidos a un proceso de hidratación previo a la reacción mediante la adición de agua con un porcentaje entre el 20 y el 40% en peso respecto a la hidrotalcita.

La presente invención también puede ser catalizada por catalizadores inorgánicos básicos heterogéneos de alta superficie específica como los derivados de las sepiolitas, los derivados de las zeolitas deslaminadas y los derivados de las sílices. Unos de los derivados preferidos son las sepiolitas, zeolitas y sílices que soporta óxidos y carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos altamente dispersos.

5

Otros catalizadores son: los materiales mesoporosos; los derivados de los materiales mesoporosos, preferiblemente materiales mesoporosos que soportan óxidos y carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos altamente dispersos; fluoruros de Cs, K soportados sobre α o γ -aluminas; y los aluminofosfatos.

10 Los óxidos de los metales alcalinotérreos también son capaces de catalizar la reacción de transesterificación, y especialmente cuando estos tienen una superficie específica BET comprendida entre 20 y 700 m²/g.

Sorprendentemente la reacción tiene lugar sin necesidad de una destilación reactiva, es decir la eliminación de alguno o varios de los productos obtenidos, por lo que todo el sistema durante la formación de CG puede estar a una presión superior a las 0,3 atmósferas. Preferiblemente la presión está comprendida entre 0,7 y 2 atmósferas, más preferiblemente entre 0,85 y 1,5 atmósferas. Como el proceso también tiene lugar a presión atmosférica, esta es la más preferida. Por lo tanto, el presente proceso puede ser industrializado sin necesidad de uso de equipos altamente especializados, como por ejemplo; en un reactor continuo o discontinuo del tipo de tanque agitado, o en un reactor continuo de lecho fijo o fluidizado, en el que se puede encontrar el catalizador. Otra ventaja es que el presente proceso de transesterificación puede tener lugar en un único reactor.

20

Los catalizadores de la presente invención permiten condiciones de reacción más suaves que las conocidas en el estado de la técnica. Por ejemplo, la reacción se puede realizar a una temperatura inferior a 140°C. La reacción también puede tener lugar preferiblemente a temperaturas de entre 25 y 130°C, y más preferiblemente entre 40 y 95°C, y aún más preferiblemente entre 45 y 75°C.

25

La relación molar entre el carbonato y la glicerina puede ser variable y ajustada como es conocido en el estado de la técnica, pero preferiblemente esta comprendida entre 0,05 y 5.

30 La cantidad de catalizador es variable, pero normalmente varía entre el 0,05 y el 10% en peso con respecto a la masa total de reactivos. Buenos resultados se pueden obtener incluso con cantidades de catalizador inferiores al 3% de la masa total de reactivos.

35 Carbonato de partida puede ser seleccionado entre etilen carbonato, propilen carbonato, butilen carbonato, dimetil carbonato, dietil carbonato, dipropil carbonato y mezclas de ellos. Preferiblemente el carbonato de partida es etilen carbonato.

La reacción no necesita de uso de equipos altamente especializados por lo que el proceso puede tener lugar en un reactor, en el que se encuentra el catalizador, continuo o discontinuo del tipo de tanque agitado, o en un reactor continuo de lecho fijo o fluidizado. Preferiblemente el catalizador se soporta en un lecho fijo y los reactivos fluyen a través del mismo con tiempos de residencia comprendidos entre 1 y 25 minutos, preferiblemente entre 3 y 15 minutos y, más preferiblemente entre 5 y 10 minutos.

40

El segundo aspecto de la presente invención es el uso de un catalizador inorgánico básico heterogéneo para la síntesis de carbonato de glicerol. Preferiblemente el catalizador inorgánico básico heterogéneo es una hidrotalcita, un derivado de una hidrotalcita o mezclas de ellos. Las hidrotalcitas y sus derivados han mostrado una gran actividad catalítica, por lo que no tienen *a priori* ninguna limitación relevante en cuanto a la temperatura ni presión de uso.

45

Definiciones

50

Catalizadores inorgánicos básicos heterogéneos en el contexto de la presente invención se refiere a sólidos inorgánicos no solubles en las condiciones de reacción, y que tienen grupos de naturaleza básica capaces de reaccionar con grupos de naturaleza ácida. Preferiblemente son sólidos de alta superficie y de baja cristalinidad, no descartándose el uso de materiales cristalinos o semicristalinos y derivados de estos obtenidos por intercambio iónico con metales alcalino o alcalinotérreos. Ejemplos de dichos catalizadores son: óxidos de metales alcalinotérreos, hidrotalcitas, derivados de las hidrotalcitas, derivados de las sepiolitas, derivados de las sílices, derivados de las zeolitas deslaminadas, derivados de los materiales mesoporosos y aluminofosfatos.

55

Óxidos de metales alcalinotérreos en el contexto de la presente invención se refiere a óxidos de metales alcalinotérreos de alta superficie comprendida entre 20 y 700 m²/g. Preferentemente es MgO que se puede preparar por descomposición de sales de magnesio o de hidróxido de magnesio.

60

Las hidrotalcitas son hidróxidos de cationes trivalentes y divalentes como por ejemplo aluminio y magnesio. Tienen una estructura laminar cuya fórmula, para nuestros ejemplos concretos es: Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃)₄H₂O que puede ser preparada con relaciones de M^{III}/(M^{III}+ M^{II}) comprendidas entre 0,20 y 0,35.

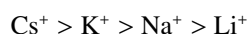
65

Algunos derivados de la hidrotalcitas se preparan por calcinación de la estructura hidrotalcita a temperaturas superiores a 200°C que conduce a un óxido mixto de catión divalente y trivalente como por ejemplo de aluminio y magnesio ($Mg_6Al_2O_9$) con relaciones $M^{III}/(M^{III} + M^{II})$ comprendidas entre 0,1 y 0,45.

5 La preparación de las hidrotalcitas se puede realizar a partir de geles preparados a partir de las disoluciones de sales de metales tanto divalentes como trivalentes, como por ejemplo $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, Na_2CO_3 y $NaOH$. Las hidrotalcitas se pueden rehidratar después de su preparación con el fin de introducir moléculas de agua en su estructura que dan el carácter básico necesario para la catálisis.

10 Sepiolitas, zeolitas deslaminadas (e.g. ITQ-2) y materiales mesoporosos (e.g. MCM-41) con carácter básico, pueden prepararse introduciendo cationes alcalinos como cationes de compensación de cargas, mediante intercambio iónico en fase líquida o sólida.

15 Los catalizadores obtenidos según esta técnica de intercambio iónico con cationes alcalinos presentan el siguiente orden de actividad según el catión:



20 La preparación de carbonatos y/o óxidos altamente dispersos soportados sobre sílices, materiales mesoporosos, sepiolitas y materiales zeolíticos se puede llevar a cabo por impregnación del sólido con sales orgánicas de metales alcalinos o alcalinotérreos seguida de secado a 100°C y calcinación a 400°C, lo que da lugar a la formación del óxido correspondiente, el cual se transforma parcial o totalmente en carbonato en contacto con el dióxido de carbono.

25 Los aluminofosfatos en el contexto de la presente invención incluye a aluminofosfatos amorfos y cristalinos (AIPO) ($Al/P = 1$) y aluminofosfatos nitrogenados (ALPON) con contenidos en nitrógeno entre 0.1 y 6% en peso.

30 Catalizadores inorgánicos básicos heterogéneos de alta superficie en el contexto de la presente invención se refiere catalizadores inorgánicos básicos heterogéneos cuyo valor de superficie específica determinado por el método BET se encuentra comprendido entre 20 y 700 m^2/g .

Los carbonatos orgánicos de la presente invención pueden ser cíclicos y alifáticos, simétricos o asimétricos.

35 De acuerdo con la presente invención el alquilen carbonato contiene preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono. Más preferiblemente, el alquilen carbonato se selecciona del grupo formado por etilen, propilen, butilen carbonato y mezclas de ellos.

40 De acuerdo con la presente invención el alquil carbonato contiene preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono. Más preferiblemente, el alquilen carbonato se selecciona del grupo formado por dimetil, dietil, dipropil carbonato y mezclas de ellos.

Los siguientes ejemplos ilustran diferentes realizaciones de la invención pero no se deben tomar para limitar la invención en ningún modo.

45 Ejemplos

50 Los análisis de los crudos de reacción se llevan a cabo por cromatografía gaseosa, utilizando un cromatógrafo de gases con un detector de ionización de llama y una columna capilar Trocar TR-wax de dimensiones 15 m x 0,32 mm x 0,25 μm . Los resultados de conversión se refieren a los moles de etilencarbonato convertido y los de selectividad a los moles de carbonato de glicerina formados en relación con el etilencarbonato convertido. El rendimiento se calcula multiplicando la selectividad por la conversión.

Ejemplo I

55 *Síntesis de una Hidrotalcita de aluminio y magnesio de relación $Al/(Al+Mg)$ de 0.25*

60 La hidrotalcita de Mg-Al de relación $Al/(Al+Mg)$ 0,25 fue obtenida mediante la mezcla de dos disoluciones A y B a una velocidad de 60 $ml\ h^{-1}$ durante 4 h. La disolución A se preparó disolviendo $Mg(NO_3)_2$ y $Al(NO_3)_3$ en agua destilada hasta que la disolución fue 1.5 M en Mg + Al. La Disolución B se preparó disolviendo Na_2CO_3 y $Na(OH)$ en agua de tal forma que cuando las dos disoluciones A y B se mezclaron la relación $CO_3^{2-}/(Al+Mg)$ era igual 0,666 y la relación $OH^-/(Al+Mg) = 2,55$, siendo pH final de la mezcla 13. El gel resultante se calentó en autoclave a 200°C durante 18 h. Después de este tiempo se filtró y se lavó repetidamente hasta que el pH del agua de lavado resultó ser igual a 7. A continuación, y tras secar el sólido a 80°C durante 12 h, fue calcinado a 450°C durante 18 h. El área del catalizador resultante determinada por BET fue de 214 m^2g^{-1} .

65 La síntesis de la hidrotalcita se puede llevar a cabo en presencia de un emisor de ultrasonido o mediante agitación mecánica vigorosa a distintas temperaturas y sin envejecimiento del gel dando lugar a óxidos mixtos con una área de 284 m^2g^{-1} .

Ejemplo II

Síntesis de una Hidrotalcita de aluminio y litio de relación Al/(Al+Li) de 0,33

5 La hidrotalcita de Al-Li, $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6]_2\text{CO}_3\text{nH}_2\text{O}$, de relación $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Li}) = 0.33$ fue obtenida por adición de una solución de tri-(sec-butoxido)de aluminio (17 m/m %) en hexano a una solución acuosa de carbonato de litio (0,55 m/m %) con agitación mecánica a temperatura ambiente. El gel resultante se dejó 24 h a 60°C. Después se filtró y se lavó repetidamente hasta que el pH del agua de lavado resultó ser igual a 7. A continuación, y tras secar el sólido a 60°C durante 12 h, fue calcinado a 450°C durante 6 h. El área BET del óxido mixto fue de 240 m²g⁻¹.

10

Ejemplo III

Síntesis de una Hidrotalcita de aluminio y calcio de relación Al/(Al+Ca) de 0.25

15

La hidrotalcita Al-Ca se preparó por co-precipitación a pH constante (~13) y controlado, por co-adición (60 mLh-1) de dos disoluciones A y B. La solución A de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 1.5 M, y con una relación mola Al/Al+Ca de 0,25, y la solución B de Na_2CO_3 y NaOH con una relación molar $\text{CO}_3^{2-}/(\text{Al}+\text{Ca})$ de 0,66. La adición se realizó con agitación mecánica a temperatura ambiente. El gel resultante se dejó 24 h a 60°C. Después se filtró y se lavó repetidamente hasta que el pH del agua de lavado resultó ser igual a 7. A continuación, y tras secar el sólido a 60°C durante 12 h, fue calcinado a 450°C durante 6 h. El área BET del óxido mixto fue de 50 m²g⁻¹.

20

Ejemplo IV

25

Impregnación de la sílice amorfa mesoporosa con acetato potásico

A una disolución 5 molar de acetato potásico se le añaden dos gramos de sílice amorfa mesoporosa (sintetizada según la patente: US Pat. n. 5 049 536 (1991) de G. Bellussi, M.G. Clerici, A. Carati y F. Cavani) manteniendo la mezcla bajo agitación magnética a temperatura ambiente durante 2 horas. Posteriormente, se filtra el sólido y se calcina la muestra a 500°C durante tres horas. El porcentaje de potasio impregnado es del 20% en peso.

30

Ejemplo V

35

Intercambio de MCM-41 con Cs

El intercambio se realiza añadiendo a una disolución uno molar de CsCl una cantidad de un material mesoporoso estructurado con relación Si/Al=15 de manera que la proporción líquido/sólido sea de 10/1 y manteniendo la mezcla bajo agitación magnética a 80°C durante 5 horas. El intercambio se realiza dos veces en las mismas condiciones filtrando y lavando el catalizador con agua desionizada hasta ausencia de cloruros después de cada intercambio. Finalmente se seca el sólido a 100°C durante 90 min.

40

Ejemplo VI

45

Transesterificación del etilen carbonato con glicerina en presencia de MgO y de un óxido mixto de aluminio y magnesio (hidrotalcita)

50 En un matraz de dos bocas provisto de refrigerante se añade etilen carbonato y glicerina en una relación molar etilen carbonato/glicerina de 1.8. El sistema se calienta, en atmósfera inerte, a la temperatura de 50°C bajo agitación magnética y se añade a continuación un 7% en peso respecto a los reactivos de MgO (superficie BET = 640 m²/g). Después de 5 horas de reacción el catalizador se filtra. En el caso de la hidrotalcita se introduce un 1,5% en peso de catalizador sintetizado según el ejemplo 1. Se obtiene un líquido incoloro que se analiza por cromatografía de gases en las condiciones detalladas al principio de los ejemplos. En la Tabla siguiente se incluyen los resultados obtenidos y se comparan con una transesterificación en ausencia de catalizador (Tabla 1).

55

60

65

TABLA 1

| Catalizador | Conversión (%) | Rendimiento (%) | | Selectividad (%) |
|---------------------------------|----------------|-----------------|----|------------------|
| | | Glicidol | CG | |
| Sin catalizador | 20 | - | 9 | 45 |
| MgO | 86 | 3 | 78 | 90 |
| Hidrotalcita Al/(Al+Mg)=0.25 | 84 | <1 | 81 | 96 |

En los procesos que se utilizó una sílice amorfa mesoporosa impregnada con acetato potásico (Ejemplo IV) o MCM-41 intercambiada con cesio (Ejemplo V) como catalizadores, en las mismas condiciones de reacción, la reacción evolucionó favorablemente.

Ejemplo VII

Transesterificación del etilen carbonato con glicerina en presencia de óxidos mixto de aluminio y litio o calcio

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo anterior con hidrotalcitas calcinadas donde el magnesio ha sido remplazado por iones más electropositivos como el litio (HT_c-Li, preparada según el ejemplo II) y el calcio (HT_c-Ca, preparada según el ejemplo III) y variando el porcentaje de catalizador a 1,5% en peso (respecto al peso total de reactivos). Los resultados se incluyen en la Tabla 2 donde se comprueba que el hecho de introducir el litio o el calcio permite reducir en gran medida el tiempo de reacción sin que los valores de conversión y selectividad se vean prácticamente afectados comparando con el ensayo con hidrotalcita a 5 horas, además se comprueba que la selectividad no se ve afectada al aumentar el tiempo de reacción lo cual indica que el carbonato de glicerina es estable en el medio de reacción.

TABLA 2

| Cat. | t(h) | Conversión (%) | Rendimiento (%) | | Selectividad (%) |
|---------------------|------|----------------|-----------------|----|------------------|
| | | | Glicidol | CG | |
| HT _c -Li | 0,25 | 89 | 1 | 84 | 94 |
| | 6 | 92 | 2 | 86 | 93 |
| HT _c -Ca | 0,25 | 90 | - | 85 | 95 |
| | 6 | 94 | - | 89 | 95 |

Ejemplo VIII

Influencia de la cantidad de catalizador en la transesterificación del etilen carbonato con glicerina en presencia HT_c-Ca

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo V con HT_c-Ca, variando el porcentaje de catalizador. Los resultados a los cinco minutos de reacción, se incluyen en la Tabla 3.

TABLA 3

| Catalizador (%) | Conversión (%) | Rendimiento (%) | | Selectividad (%) |
|--------------------|-------------------|-----------------|----|---------------------|
| | | Glicidol | CG | |
| 0,50 | 87 | - | 82 | 94 |
| 1,50 | 89 | - | 85 | 96 |

Ejemplo IX

Influencia de la Temperatura en la transesterificación del etilen carbonato con glicerina en presencia HT_c-Ca

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo V con HT_c-Ca y variando la temperatura. Los resultados a los cinco minutos de reacción utilizando un 0,5% de catalizador, se incluyen en la Tabla 4.

TABLA 4

| T(C) | Conversión (%) | Rendimiento (%) | | Selectividad (%) |
|------|-------------------|-----------------|----|---------------------|
| | | Glicidol | CG | |
| 35 | 82 | - | 77 | 94 |
| 50 | 87 | - | 83 | 95 |

Ejemplo X

Transesterificación del dimetil carbonato con glicerina en presencia de HT_c-Ca

En un matraz de dos bocas se añade dimetil carbonato y glicerina en una relación molar dimetil carbonato:glicerina de 2,7. El sistema se calienta a 80°C, a presión atmosférica, en presencia de N₂ bajo agitación magnética y se añade a continuación HT_c-Ca en un 10% en peso respecto a los reactivos (Método I). Se filtra el catalizador y se obtiene una disolución ligeramente coloreada que se analiza por cromatografía. En la tabla 5 se incluyen los resultados obtenidos y se comparan con una transesterificación llevada a cabo a presión reducida de 300 mmHg y 60°C eliminando constantemente el metanol formado durante la reacción obteniéndose una disolución final prácticamente incolora (Método II).

TABLA 5

| Método | T(C) | Tiempo(h) | Conversión (%) | Rendimiento (%) | | Selectividad (%) |
|--------|------|-----------|-------------------|-----------------|----|---------------------|
| | | | | Glicidol | CG | |
| I | 80 | 2h | 48 | - | 43 | 90 |
| II | 60 | 1h | 73 | - | 69 | 95 |

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de carbonato de glicerol que comprende la transesterificación de alquilen o alquil carbonatos con glicerina, **caracterizado** porque el proceso comprende un catalizador inorgánico básico heterogéneo y en el que la presión durante el proceso de transesterificación es superior a las 0,3 atmósferas.
2. Proceso para la preparación de carbonato de glicerol según la reivindicaciones 1, **caracterizado** porque el catalizador es al menos uno seleccionado entre hidrotalcitas, derivados de las hidrotalcitas, derivados de las sepiolitas, derivados de las sílices, derivados de las zeolitas deslaminadas, materiales mesoporosos y derivados de los materiales mesoporosos.
3. Proceso para la preparación de carbonato de glicerol según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el catalizador es al menos una hidrotalcita.
4. Proceso para la preparación de carbonato de glicerol según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el catalizador es al menos un derivado de hidrotalcita.
5. Proceso para la preparación de carbonato de glicerol según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el derivado de la hidrotalcita es un derivado óxido el cual ha sido sometido a un proceso de hidratación previo a la reacción mediante la adición de agua con un porcentaje entre el 20 y el 40% en peso respecto a la hidrotalcita.
6. Proceso para la preparación de carbonato de glicerol según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el catalizador es al menos un derivado de las sepiolitas.
7. Proceso para la preparación de carbonato de glicerol según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el catalizador es al menos un derivado de las zeolitas deslaminadas.
8. Proceso para la preparación de carbonato de glicerol según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el catalizador es al menos un derivado de las sílices.
9. Proceso para la preparación de carbonato de glicerol según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el catalizador es al menos uno seleccionado entre materiales mesoporosos y derivados de las materiales mesoporosos.
10. Proceso para la preparación de carbonato de glicerol según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador es al menos uno seleccionado entre fluoruros de Cs, K soportados sobre α o γ -aluminas.
11. Proceso para la preparación de carbonato de glicerol según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción comprende al menos un aluminofosfato.
12. Proceso para la preparación de carbonato de glicerol según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador inorgánico básico heterogéneo es al menos uno seleccionado entre los óxidos de metales alcalinotérreos y mezclas de ellos.
13. Proceso para la preparación de carbonato de glicerol según la reivindicación 12, **caracterizado** porque la reacción se realiza utilizando óxidos de metales alcalinotérreos cuya superficie específica BET está comprendida entre 20 y 700 m²/g.
14. Proceso para la preparación de carbonato de glicerol según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la presión durante el proceso de transesterificación está comprendida entre 0,7 y 2 atmósferas.
15. Proceso para la obtención de carbonato de glicerol según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la reacción se realiza a una temperatura inferior a 140°C.
16. Proceso para la obtención de carbonato de glicerol según la reivindicación 15, **caracterizado** porque la reacción se realiza a una temperatura comprendida entre 25 y 130°C.
17. Proceso para la obtención de carbonato de glicerol según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la concentración de catalizador comprendida entre el 0,05 y el 10% en peso con respecto a la masa total de reactivos.
18. Proceso para la obtención de carbonato de glicerol según cualquiera de la reivindicaciones anteriores, donde carbonato de partida es al menos uno seleccionado entre etilen carbonato, propilen carbonato, butilen carbonato, dimetil carbonato, dietil carbonato, dipropil carbonato y mezclas de ellos.
19. Proceso para la preparación de carbonato de glicerol según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la reacción de transesterificación tiene lugar en un reactor, en el que se encuentra el catalizador, continuo o discontinuo del tipo de tanque agitado, o en un reactor continuo de lecho fijo o fluidizado.

20. Proceso para la obtención de carbonato de glicerol según la reivindicación 19, **caracterizado** porque el catalizador se soporta en un lecho fijo y los reactivos fluyen a través del mismo con tiempos de residencia comprendidos entre 1 y 25 minutos.

5 21. El uso de un catalizador inorgánico básico heterogéneo para la síntesis en de carbonato de glicerol.

22. El uso de acuerdo con la reivindicación 21, donde el catalizador inorgánico básico heterogéneo es una hidrotalcita, un derivado de una hidrotalcita o mezclas de ellos.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 200930318

②² Fecha de presentación de la solicitud: 16.06.2009

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| X | US 20080255372 A1 (EVONIK ROEHM GMBH) 16.10.2008, página 1, párrafos 8-19; ejemplo 1. | 1,12-21 |
| A | EP 0739888 A1 (ORGANISATION NATIONALE INTERPROFESSIONALLEDES OLEAGINEUXONIDOL) 30.10.1996, página 1, figura 1; página 2, líneas 34-58; página 3, líneas 1-17; página 4, ejemplo 1. | 1-22 |
| A | WO 2009035269 A2 (GS CALTEX CORPORATION) 19.03.2009, página 3, líneas 1-21. | 1-22 |
| A | WO 9309111 A2 (HENKEL CORPORATION) 13.05.1993, reivindicaciones 1-9. | 1-22 |
| A | WATANABE, Y. et al. "Hydrotalcite-type materials as catalysts for the synthesis od dimethyl carbonate from ethylene carbonate and methanol". Microporous and Mesoporous Materials 1998, Vol. 22, páginas 399-407. Ver resumen. | 1-22 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
15.03.2011

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D317/36 (01.01.2006)

B01J21/16 (01.01.2006)

B01J21/14 (01.01.2006)

B01J21/08 (01.01.2006)

B01J29/06 (01.01.2006)

B01J21/04 (01.01.2006)

B01J29/87 (01.01.2006)

B01J23/02 (01.01.2006)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXT, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.03.2011

Declaración

| | | |
|-------------------------------------------------|---------------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 2-11, 22 | SI |
| | Reivindicaciones 1, 12-21 | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones 2-11, 22 | SI |
| | Reivindicaciones 1, 12-21 | NO |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|----------------------------------------|-------------------|
| D01 | US 2008/0255372 A1 (EVONIK ROEHM GMBH) | 16.10.2008 |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un procedimiento para la preparación de carbonato de glicerol mediante la transesterificación de alquilen o alquil carbonatos con glicerina en presencia de un catalizador inorgánico básico heterogéneo y en el que la presión durante el proceso de transesterificación es superior a 0,3 atm. Se refiere igualmente al uso de dicho catalizador para la síntesis de carbonato de glicerol.

El documento D01 divulga un procedimiento para la preparación de carbonato de glicerol en el que se lleva a cabo la transesterificación de carbonato de dimetilo con glicerina en presencia de una mezcla de óxido de calcio e hidróxido de litio como catalizador. La reacción transcurre a presión atmosférica y a una temperatura de 70-85°C. La concentración de catalizador utilizada en el medio de reacción es de 0,5 % (página 1, párrafos 8-19, ejemplo 1).

La invención definida en las reivindicaciones 1 y 12-21 de la solicitud se encuentra recogida en el documento D01, careciendo por tanto de novedad. (Art.6.1 LP 11/1986).

Sin embargo, no se han encontrado en el estado de la técnica documentos, que solos ni en combinación, divulguen ni dirijan al experto en la materia hacia un procedimiento para la preparación de carbonato de glicerol mediante la transesterificación de alquilen o alquil carbonatos con glicerina en el que se utilicen como catalizadores hidrotalcitas, sepiolitas, zeolitas deslaminadas, materiales mesoporosos o sus derivados, fluoruros de Cs, K o aluminofosfatos y en los que presión durante el proceso de transesterificación sea superior a 0,3 atm.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 2-11 y 22 es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).