



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 304**

51 Int. Cl.:
C07C 51/00 (2006.01)
C07C 53/122 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08702367 .7**
96 Fecha de presentación : **30.01.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2114848**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.11.2009**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de ácido propiónico.**

30 Prioridad: **05.02.2007 FR 07 00788**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.05.2011

73 Titular/es:
RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES Ltda.
Av. Maria Coelho Aguiar 215 Bloco B – 1
Deg Andar Parte 1 - Jardim São Luiz
São Paulo - SP, BR

72 Inventor/es: **Danilo, Zim**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 358 304 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

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de ácido propiónico por deshidratación de la glicerina

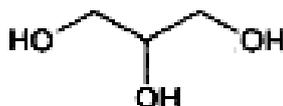
5 Nuevas técnicas de producción de biodiesel se han desarrollado con fuerza en el transcurso de los últimos años. Este carburante renovable hace disminuir la contaminación medioambiental y permite generar alternativas de empleo en regiones geográficas menos favorables a otras actividades económicas, promoviendo de este modo la inserción y el desarrollo social. En general, el biodiesel se obtiene mediante la transesterificación de glicéridos mediante alcoholes de cadena corta, por ejemplo el metanol o el etanol. Este procedimiento genera glicerina como uno de los subproductos principales.

10 La reacción de transesterificación es catalizada por un ácido o por una base, según las características de los aceites y/o de las grasas utilizadas. Después de la reacción de transesterificación, los ésteres que resultan se separan de los reactivos en exceso, del catalizador y de los subproductos, mediante un procedimiento de dos etapas. En primer lugar, se separa la glicerina por decantación o centrifugación y después se eliminan los jabones, los restos de catalizador y de alcohol por lavado con agua y borboteo o utilización de silicato de magnesio con filtración.

15 La producción importante de biodiesel va acompañada de una producción elevada de glicerina obtenida como subproducto.

Así pues, existe la necesidad de desarrollar procedimientos o aplicaciones para revalorizar la glicerina producida de este modo.

20 La glicerina (o glicerol), denominada igualmente 1,2,3-propanotriol, es un compuesto orgánico que contiene tres grupos hidroxilo y que tiene función de alcohol. Su estructura está representada en la fórmula (I) que sigue:



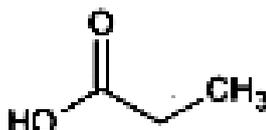
Fórmula (I)

25 La glicerina se utiliza especialmente como materia prima para la producción de muchos compuestos. Las patentes US5387720 y US5426249 describen la producción de 1,3-propanodiol y de acroleína a partir de la glicerina. La solicitud de patente US2005/0244312 describe la producción de hidroxiacetona y de 1,2-propanodiol a partir de la glicerina. La solicitud de patente internacional WO2003035582, así como la bibliografía científica (Appl. Cat. A: General 281, 2005, 225-231, Bull. Soc. Chim. France 2, 1989, 148-155; Ind. Eng. Chem. Res. 42, 2003, 2913-2923; Green Chem. 6, 2004, 359-361; J. Cat. 240, 2006, 213-221) describen la utilización de glicerina como reactivo en reacciones de hidrogenólisis para la producción de 1,2-propanodiol y de 1,3-propanodiol. La publicación *Science* (nº 300, año 2003, páginas 2075-2077) cita, igualmente, la utilización de la glicerina como materia prima para la producción de hidrógeno y metano.

El documento US 2874187 describe la producción de ácido propiónico a partir de orto-cresol,

35 La presente invención propone una nueva aplicación de la glicerina que consiste en su utilización como materia prima para la fabricación del ácido propiónico.

El ácido propiónico, ácido propanoico o ácido etanocarboxílico, es un ácido carboxílico que se encuentra en la naturaleza. En estado puro es un líquido corrosivo, incoloro y que desprende un olor punzante. Su estructura está representada por la fórmula (II) que sigue



Fórmula (II)

40 Industrialmente, el ácido propiónico se obtiene por oxidación del propionaldehído con aire. Los iones de cobalto o de manganeso catalizan la reacción incluso a temperaturas elevadas. En general, los procedimientos industriales se llevan a cabo a una temperatura de 40-50°C y emplean la reacción siguiente:



Grandes cantidades de ácido propiónico han sido producidas ya como subproductos de la fabricación del ácido acético. No obstante, las modificaciones de los procedimientos de fabricación del ácido acético han hecho disminuir grandemente la producción de ácido propiónico como subproducto.

5 El ácido propiónico, asimismo, es producido biológicamente a partir de la escisión metabólica de los ácidos grasos de cadenas muy largas y de ciertos aminoácidos. Bacterias del género *Propionibacterium*, que se encuentran generalmente en los estómagos de los rumiantes, generan ácido propiónico como producto final del metabolismo anaerobio.

10 El ácido propiónico se utiliza, por ejemplo, para la inhibición del crecimiento de ciertos hongos y de ciertas bacterias. Así pues, el ácido propiónico se utiliza generalmente como agente de conservación de los alimentos destinados al consumo humano o animal. El ácido propiónico se emplea asimismo en ciertos talcos antifúngicos para los pies, y en la fabricación de plaguicidas o de productos farmacéuticos.

El ácido propiónico puede ser utilizado, igualmente, como intermedio químico, por ejemplo, para modificar fibras sintéticas de celulosa.

15 Los derivados del ácido propiónico poseen igualmente interés técnico y económico. Así, por ejemplo, el éster del ácido propiónico puede ser utilizado como disolvente de aromas artificiales.

Las numerosas utilidades industriales del ácido propiónico y el limitado número de procedimientos que permiten su obtención, le hacen un producto más ventajoso que la glicerina.

20 El objeto de la invención es proponer un procedimiento de fabricación que permite revalorizar la glicerina por transformación en ácido propiónico, que consiste en deshidratar la glicerina.

La glicerina se obtiene ventajosamente como subproducto de los procedimientos de obtención de biodiesel. Sin embargo, la invención se aplica igualmente a la revalorización de la glicerina obtenida a partir de cualquier otro origen.

25 La glicerina utilizada en el procedimiento de la invención puede ser pura o puede contener agua, por ejemplo entre aproximadamente 15% y aproximadamente 90% en peso de agua.

La deshidratación se lleva a cabo en una sola etapa, en presencia de al menos un catalizador que comprende un metal de transición. Este tipo de catalizador, en las condiciones del procedimiento de la presente invención, proporciona una deshidratación de la glicerina, dando por resultado la formación de ácido propiónico.

30 En particular, dentro del marco de la presente invención, los catalizadores se escogen entre uno o varios de los elementos siguientes: paladio, rodio, níquel, níquel Raney, rutenio y platino, depositados eventualmente sobre carbón activado sílice o alúmina.

Una concentración apropiada del catalizador puede variar entre aproximadamente 0,1% y aproximadamente 10%, más particularmente 5% en peso, aproximadamente.

35 La relación conveniente entre la cantidad de glicerina y de catalizador (metal + soporte) puede variar entre aproximadamente 5 y aproximadamente 55. Una relación conveniente para el procedimiento de la invención entre las cantidades de glicerina y de metal de transición contenido en el catalizador, puede variar entre aproximadamente 10 y aproximadamente 1000.

La reacción puede llevarse a cabo de un modo apropiado en reactores clásicos, en presencia o ausencia de oxígeno, en particular manteniendo constantes la presión y la temperatura durante todo el tiempo de reacción.

40 De modo conveniente, la temperatura del medio de reacción está comprendida entre aproximadamente 180°C y aproximadamente 300°C, más particularmente es igual a 250°C, aproximadamente. La reacción se lleva a cabo ventajosamente a una presión comprendida entre aproximadamente 5 Pa y aproximadamente 4000 Pa, y es todavía más particularmente, próxima a 980 Pa, aproximadamente.

45 El pH del medio de reacción puede variar, ventajosamente, desde aproximadamente 2 a aproximadamente 13, en particular puede ser igual a 7 aproximadamente.

A continuación serán proporcionados ejemplos ilustrativos de realizaciones particulares de la presente invención, sin representar, por tanto, una limitación distinta de las que están contenidas en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

50 Un reactor de acero inoxidable de 150 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica de tipo turbina Huston, que operaba a 500 rpm, se cargó con 59,08 g de glicerina y 1,08 g de platino sobre carbón activado como catalizador (Pt/C al 5%; humedad, 55,31%). El reactor se cerró luego, se purgó con nitrógeno y se calentó hasta 180°C con agitación. A medida que la reacción se producía la presión relativa en el reactor se mantuvo en 4,6 Pa.

Los productos de reacción fueron recogidos haciéndolos pasar a través de la válvula de salida de los gases, provista de un condensador seguido de un colector a 0°C (hielo) y de otro colector a -69°C (hielo seco). Una purga situada después del último colector aseguraba la salida de los gases incondensables.

5 Los productos de reacción fueron caracterizados por cromatografía de gases asociada con espectrometría de masas, y cuantificados por cromatografía de gases con un detector de ionización de llama, utilizando un método de tipificación externo. Los resultados fueron expresados en porcentaje de ácido propiónico presente en la totalidad de los compuestos orgánicos condensados en la corriente de salida del reactor, sin tener en cuenta el agua presente en la materia prima o formada eventualmente durante el procedimiento. Al final del procedimiento el 49% de la glicerina había sido convertida y la concentración de ácido propiónico en la corriente de salida con respecto a los otros compuesto orgánicos, era 0,98%.

Ejemplo 2

15 Un reactor de acero inoxidable de 150 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica de tipo turbina Huston que operaba a 500 rpm, se cargó con 59,03 g de glicerina y 10,84 g de platino sobre carbón activado como catalizador (Pt/C al 5%; humedad, 55,31%). El reactor se cerró luego, se purgó con nitrógeno y se calentó hasta 250°C con agitación. A medida que la reacción se producía la presión relativa en el reactor se mantuvo en 980,66 Pa.

Los productos de reacción fueron recogidos haciéndolos pasar a través de la válvula de salida de los gases, provista de un condensador seguido de un colector a 0°C (hielo) y de otro colector a -69°C (hielo seco). Una purga situada después del último colector aseguraba la salida de los gases incondensables.

20 Los productos de reacción fueron caracterizados por cromatografía de gases asociada con espectrometría de masas, y cuantificados por cromatografía de gases con un detector de ionización de llama, utilizando un método de tipificación externo. Los resultados fueron expresados en porcentaje de ácido propiónico presente en la totalidad de los compuestos orgánicos condensados en la corriente de salida del reactor, sin tener en cuenta el agua presente en la materia prima o formada eventualmente durante el procedimiento. Al final del procedimiento el 90% de la glicerina había sido convertida y la concentración de ácido propiónico en la corriente de salida con respecto a los otros compuesto orgánicos, era 1,19%.

Ejemplo 3

30 Un reactor de acero inoxidable de 150 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica de tipo turbina Huston, que operaba a 500 rpm, se cargó con 59,11 g de glicerina y 1,20 g de platino sobre carbón activado como catalizador (Pt/C al 5%; humedad, 55,31%). El reactor se cerró luego, se purgó con nitrógeno y se calentó hasta 250°C con agitación. A medida que la reacción se producía la presión relativa en el reactor se mantuvo en 980,665 Pa.

35 Los productos de reacción fueron recogidos haciéndolos pasar a través de la válvula de salida de los gases, provista de un condensador seguido de un colector a 0°C (hielo) y de otro colector a -69°C (hielo seco). Una purga situada después del último colector aseguraba la salida de los gases incondensables.

40 Los productos de reacción fueron caracterizados por cromatografía de gases asociada con espectrometría de masas, y cuantificados por cromatografía de gases con un detector de ionización de llama, utilizando un método de tipificación externo. Los resultados fueron expresados en porcentaje de ácido propiónico presente en la totalidad de los compuestos orgánicos condensados en la corriente de salida del reactor, sin tener en cuenta el agua presente en la materia prima o formada eventualmente durante el procedimiento. Al final del procedimiento se obtuvo que el 100% de la glicerina se había convertido y que la concentración de ácido propiónico en la corriente de salida con respecto a los otros compuesto orgánicos, era 0,82%.

Ejemplo 4

45 Un reactor de acero inoxidable de 150 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica de tipo turbina Huston, que operaba a 500 rpm, se cargó con 59,99 g de glicerina y 1,37 g de platino sobre carbón activado como catalizador (Pt/C al 5%; humedad, 55,31%). El pH del medio se ajustó a 13 con una solución de NaOH al 50%. El reactor se cerró luego, se purgó con nitrógeno y se calentó hasta 210°C con agitación. A medida que la reacción se producía la presión relativa en el reactor se mantuvo en 980,665 Pa.

50 Los productos de reacción fueron recogidos haciéndolos pasar a través de la válvula de salida de los gases, provista de un condensador seguido de un colector a 0°C (hielo) y de otro colector a -69°C (hielo seco). Una purga situada después del último colector aseguraba la salida de los gases incondensables.

55 Los productos de reacción fueron caracterizados por cromatografía de gases asociada con espectrometría de masas, y cuantificados por cromatografía de gases con un detector de ionización de llama, utilizando un método de tipificación externo. Los resultados fueron expresados en porcentaje de ácido propiónico presente en la totalidad de los compuestos orgánicos condensados en la corriente de salida del reactor, sin tener en cuenta el agua presente en la materia prima o formada eventualmente durante el procedimiento. Al final del procedimiento se obtuvo que el

100% de la glicerina se había convertido y que la concentración de ácido propiónico en la corriente de salida con respecto a los otros compuesto orgánicos, era 0,58%.

Ejemplo 5

5 Un reactor de acero inoxidable de 150 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica de tipo turbina Huston, que operaba a 500 rpm, se cargó con 58,77 g de glicerina y 1,20 g de platino sobre carbón activado como catalizador (Pt/C al 5%; humedad, 55,31%). El reactor se cerró luego, se purgó con nitrógeno y se calentó hasta 300°C con agitación. A medida que la reacción se producía la presión relativa en el reactor se mantuvo en 980,665 Pa.

10 Los productos de reacción fueron recogidos haciéndolos pasar a través de la válvula de salida de los gases, provista de un condensador seguido de un colector a 0°C (hielo) y de otro colector a -69°C (hielo seco). Una purga situada después del último colector aseguraba la salida de los gases incondensables.

15 Los productos de reacción fueron caracterizados por cromatografía de gases asociada con espectrometría de masas, y cuantificados por cromatografía de gases con un detector de ionización de llama, utilizando un método de tipificación externo. Los resultados fueron expresados en porcentaje de ácido propiónico presente en la totalidad de los compuestos orgánicos condensados en la corriente de salida del reactor, sin tener en cuenta el agua presente en la materia prima o formada eventualmente durante el procedimiento. Al final del procedimiento se obtuvo una conversión de la glicerina del 100% y la concentración de ácido propiónico en la corriente de salida con respecto a los otros compuesto orgánicos, era 0,87%.

Ejemplo 6

20 Un reactor de acero inoxidable de 150 ml de capacidad, provisto de agitación mecánica de tipo turbina Huston, que operaba a 500 rpm, se cargó con 57,11 g de glicerina y 6,0 g de platino sobre carbón activado como catalizador (Pt/C al 5%; humedad, 55,31%). El reactor se cerró luego, se purgó con nitrógeno y se calentó hasta 250°C con agitación. A medida que la reacción se producía la presión relativa en el reactor se mantuvo en 980,665 Pa.

25 Los productos de reacción fueron recogidos haciéndolos pasar a través de la válvula de salida de los gases, provista de un condensador seguido de un colector a 0°C (hielo) y de otro colector a -69°C (hielo seco). Una purga situada después del último colector aseguraba la salida de los gases incondensables.

30 Los productos de reacción fueron caracterizados por cromatografía de gases asociada con espectrometría de masas, y cuantificados por cromatografía de gases con un detector de ionización de llama, utilizando un método de tipificación externo. Los resultados fueron expresados en porcentaje de ácido propiónico presente en la totalidad de los compuestos orgánicos condensados en la corriente de salida del reactor, sin tener en cuenta el agua presente en la materia prima o formada eventualmente durante el procedimiento. Al final del procedimiento se obtuvo que el 100% de la glicerina se había convertido, y que la concentración de ácido propiónico en la corriente de salida con respecto a los otros compuesto orgánicos, era 16,22%.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de fabricación de ácido propiónico, caracterizado porque comprende una etapa de deshidratación de la glicerina en presencia de al menos un catalizador que comprende un metal de transición.
- 5 2.- Procedimiento de fabricación de ácido propiónico, según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador está constituido por uno o varios elementos escogidos entre el grupo que comprende paladio, rodio, níquel, níquel Raney, rutenio y platino.
- 3.- Procedimiento de fabricación de ácido propiónico, según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el catalizador está depositado sobre un soporte escogido entre el grupo que comprende carbón activado, sílice o alúmina.
- 10 4.- Procedimiento de fabricación de ácido propiónico, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la concentración del catalizador en el medio de reacción está comprendida entre 0,1 y 10% en peso.
- 5.- Procedimiento de fabricación de ácido propiónico, según la reivindicación 4, caracterizado porque la concentración del catalizador es igual a 5% en peso.
- 15 6.- Procedimiento de fabricación de ácido propiónico, según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la relación entre las cantidades de glicerina y de catalizador (metal + soporte) está comprendida entre aproximadamente 5 y aproximadamente 55, y la relación entre las cantidades de glicerina y de metal de transición contenido en el catalizador está comprendida entre 10 y 1000.
- 9.- Procedimiento de fabricación de ácido propiónico, según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la temperatura de la reacción está comprendida entre 180°C y 300°C.
- 20 10.- Procedimiento de fabricación de ácido propiónico, según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura de la reacción es igual a 250°C.
- 11.- Procedimiento de fabricación de ácido propiónico, según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la presión de la reacción está comprendida entre 5 y 4000 Pa.
- 25 12.- Procedimiento de fabricación de ácido propiónico, según la reivindicación 11, caracterizado porque la presión de la reacción es igual a 980 Pa.
- 13.- Procedimiento de fabricación de ácido propiónico, según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el pH del medio de reacción está comprendido entre 2 y 13.
- 14.- Procedimiento de fabricación de ácido propiónico, según la reivindicación 13, caracterizado porque el pH del medio de reacción es igual a 7.