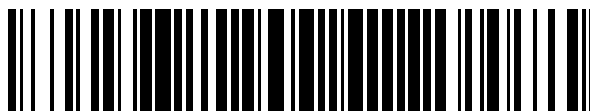


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 917**

51 Int. Cl.:  
**C08G 65/34** (2006.01)  
**C08G 65/46** (2006.01)  
**C07C 41/34** (2006.01)  
**C07C 41/09** (2006.01)  
**C08G 65/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10167421 .6**  
96 Fecha de presentación: **25.06.2010**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2267057**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2010**

54 Título: **Proceso de producción de poliglicerol a partir de glicerol en bruto**

30 Prioridad:  
**25.06.2009 MY 0902692**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.08.2012**

73 Titular/es:  
**Malaysian Palm Oil Board  
6, Persiaran Institusi, Bandar Baru Bangi  
43000 Kajang, Selangor Darul Ehsan, MY**

72 Inventor/es:  
**Soi, Hoong Seng;  
Bakar, Zailan Abu;  
Din, Nik Siti Mariam Nek Mat;  
Idris, Zainab;  
Kian, Dr. Yeong Shoot;  
Hassan, Dr. Hazimah Abu y  
Ahmad, Dr. Salmiah**

74 Agente/Representante:  
**Ponti Sales, Adelaida**

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).

ES 2 385 917 T3

**DESCRIPCIÓN**

Proceso de producción de poliglicerol a partir de glicerol en bruto

**5 CAMPO DE LA INVENCION**

**[0001]** La presente invención se refiere a un proceso para producir poliglicerol a partir de glicerol en bruto.

**10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

**[0002]** Los poligliceroles se preparan normalmente a través de la deshidratación térmica del glicerol, en la que la polimerización se realiza a presión atmosférica y a una temperatura elevada, que es de aproximadamente 230 a 270°C. El proceso puede lograrse sin el uso de catalizadores, aunque el rendimiento de poliglicerol es considerablemente bajo.

**[0003]** Por tanto, se han introducido diversos catalizadores para ayudar a la formación de poligliceroles y los catalizadores utilizados con más frecuencia son catalizadores alcalinos como hidróxido sódico o potásico, como los que se describen en el documento EP 0518765, carbonatos alcalinos como carbonato potásico con óxido de aluminio e hidróxido de metal alcalinotérreo, como hidróxido de calcio; véase, por ejemplo, el documento EP 0719752.

**[0004]** También se usaron catalizadores ácidos en la deshidratación térmica del glicerol como mezclas de ácido sulfúrico y triacetina, ácido hipofosfórico con hidróxido sódico y zeolita ácida. Además, también se utilizó arcilla como hidrotalcita para catalizar la deshidratación térmica del glicerol.

**[0005]** También se ha descrito la formación de poliglicerol con solquetal, glicidol y carbonato de glicerol como reactivos cuando reaccionaban con hidrotalcita a temperaturas elevadas. Además se han polimerizado glicidol, carbonato de glicerol y solquetal usando las sales fluoradas de rubidio, cesio y potasio dentro del poliglicerol. Tanto los poligliceroles lineales como los cíclicos se han descrito como productos de la reacción entre glicidol, carbonato de glicerol y solquetal con  $\beta$ - zeolitas como catalizadores.

**[0006]** Se ha descrito en la técnica anterior un proceso para producir poliglicerol que comprende hacer reaccionar glicerol, diglicerol o un poliglicerol superior con epiclorhidrina a una temperatura de 90 a 170°C para producir una mezcla de clorhidrina en bruto/éter, seguido de la adición de una cantidad de base fuerte al menos sustancialmente equivalente al contenido de cloro unido orgánicamente de la mezcla de clorhidrina/éter, desalar la mezcla y recuperar las fracciones de glicerol, diglicerol y poliglicerol superior.

**[0007]** El alcohol alílico es otra vía de preparación de poligliceroles. El proceso que supone epoxidación del alcohol alílico, en el que podría formarse glicidol y, a continuación, seguida de la polimerización del glicidol. Se comprobó que este era otro procedimiento eficaz para preparar poliglicerol.

**[0008]** A pesar del hecho de que los antecedentes de la técnica de preparación de poliglicerol son múltiples y diversos, es evidente que la síntesis de poliglicerol y diglicerol a partir de glicerol tiene varios inconvenientes. Uno de los inconvenientes es el uso de compuestos de alta pureza, como glicerol, epiclorhidrina, glicidol, carbonato de glicerol y solquetal como materia prima en la preparación de poliglicerol. Estos compuestos químicos son caros y su coste eleva el total del coste de producción de poliglicerol.

**[0009]** Otro inconveniente de las técnicas anteriores es el hecho de que la mayoría de estas técnicas anteriores necesitan catalizadores que se introducían a los reactivos en determinado punto del proceso de producción. La introducción del catalizador a los reactivos también aumenta el coste de producción de poliglicerol.

**[0010]** Por tanto, es un objetivo de esta invención proporcionar un proceso que use materia prima de menor pureza, que contenga un catalizador adecuado para la reacción. Esta invención podría proporcionar un proceso para producir poliglicerol con un coste de producción menor.

**55 RESUMEN DE LA INVENCION**

**[0011]** Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para preparar poliglicerol a partir de glicerol en bruto, incluyendo el proceso las etapas de a) calentar el glicerol en bruto que contiene jabón en una cantidad del 10 al 15% de una temperatura elevada durante un tiempo de reacción de 2 a 6 horas, b) acidificar el poliglicerol en bruto con ácido mineral a una temperatura de 50 a 90°C y c) centrifugar el producto en bruto acidificado obtenido en la etapa b) a una temperatura de 40 a 90°C por un periodo de tiempo de 30 a 60 minutos.

5 **[0012]** En una realización preferida, el glicerol en bruto tiene un contenido en glicerol de aproximadamente el 60 al 90%, un contenido en jabón de aproximadamente el 10 al 15% y un contenido en metanol de aproximadamente el 1 al 25%. Más preferiblemente, el glicerol en bruto tiene un contenido en glicerol de aproximadamente el 60 al 90%, un contenido en jabón de aproximadamente el 10 al 15% y un contenido en metanol de aproximadamente el 5 al 20%. También más preferiblemente, el glicerol en bruto tiene un contenido en glicerol de aproximadamente el 60 al 80%, un contenido en jabón de aproximadamente el 10 al 15% y un contenido en metanol de aproximadamente el 10 al 25%.

10 **[0013]** En otra realización preferida, el glicerol en bruto tiene un contenido en glicerol de aproximadamente el 60 al 90%, un contenido en jabón de al menos el 10% y un contenido en metanol de aproximadamente el 1 al 25%. Aún en una realización más preferida, el glicerol en bruto tiene un contenido en glicerol de aproximadamente el 80 al 90% y/o un contenido en metanol de aproximadamente el 1 al 10%.

15 **[0014]** Todavía en otra realización preferida, el glicerol en bruto contiene solo un contenido en glicerol del 85 al 90% y un contenido en jabón del 10 al 15%.

20 **[0015]** La presente invención consta de varias características novedosas y una combinación de las partes siguientes completamente descritas e ilustradas más adelante en las descripción acompañante, se entiende que pueden hacerse diversos cambios en los detalles sin alejarse del alcance de la invención o sacrificando ninguna de las ventajas de la presente invención.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

25 **[0016]** La presente invención se refiere a un proceso para producir poliglicerol a partir de glicerol en bruto. En adelante, en esta memoria descriptiva se describirá la presente invención según las realizaciones preferidas de la presente invención. Sin embargo, se entenderá que la limitación de la descripción a las realizaciones preferidas de la invención es simplemente para facilitar la discusión de la presente invención y se prevé que los expertos en la materia puedan disponer de diversas modificaciones y equivalentes sin alejarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

30 **[0017]** La presente invención proporciona una mejora del procedimiento actual de producción de poligliceroles a partir de glicerol. La mejora en esta invención se hizo evidente mediante el uso de materia prima de menor calidad (más barata) que contenía catalizadores adecuados para el proceso. Preferiblemente, la material prima de menor calidad es glicerol en bruto de una planta de biodiésel. Más específicamente, el glicerol en bruto es el subproducto de la producción de éster de metilo (biodiésel).

35 **[0018]** En una realización preferida de esta invención, la composición de glicerol en bruto derivada de biodiésel consta del 60 al 90% de glicerol, del 10 al 15% de metanol y del 5 al 20% de jabón.

40 **[0019]** Para esta invención se prefiere que la composición de glicerol en bruto derivada de biodiésel conste del 60 al 80% de glicerol, del 10 al 25% de metanol y del 10 al 15% de jabón. Más preferiblemente, el glicerol en bruto contiene del 80 al 90% de glicerol, del 1 al 10% de metanol y al menos el 10% de jabón. Más preferiblemente, el glicerol en bruto contiene solo del 85 al 90% de glicerol y del 10 al 15% de jabón. Un alto contenido de metanol en el glicerol en bruto aumentará el tiempo de reacción necesario para convertir completamente el glicerol en bruto en poliglicerol y esto acarreará un coste de producción más elevado.

45 **[0020]** Se ha descrito que la polimerización del glicerol para formar poliglicerol se puede realizar sin el uso de catalizador, aunque la reacción adolecía de un bajo rendimiento de poliglicerol. Por tanto, en esta invención, se usó un catalizador para aumentar el rendimiento y la selectividad de los productos. Nosotros descubrimos que las sales de metales alcalinos de ácidos grasos (jabón) producía un buen rendimiento y selectividad en la producción de poliglicerol a partir de glicerol. Hemos descrito que el glicerol en bruto contenía del 10 al 15% de jabón y este jabón actúa como catalizador de la reacción de deshidratación térmica de glicerol en poliglicerol.

50 **[0021]** El jabón en el glicerol en bruto se formó durante la reacción de transesterificación entre los triglicéridos y el metanol que produce éster de metilo (biodiésel), donde el ácido graso libre en la materia prima biodiesel reaccionó con el catalizador de transesterificación (hidróxido sódico o potásico o metóxido sódico) para obtener el jabón. En el proceso de la producción de biodiésel se eliminó el jabón junto con el glicerol en bruto como subproducto.

**[0022]** Entre los ejemplos de jabón que podrían encontrarse en el glicerol en bruto se encuentran, pero sin limitaciones, laurato sódico o potásico, miristato, palmitato, estearato, oleato y linolato. Preferiblemente, el jabón en el glicerol en bruto es palmitato sódico u oleato sódico. La cantidad de jabón en el glicerol en bruto es del 10 a 15%. Si el glicerol en bruto contiene menos del 10% de jabón, entonces la conversión del glicerol en bruto en poliglicerol no alcanzará el 100%.

**[0023]** La reacción de deshidratación térmica del glicerol en bruto a poliglicerol podría llevarse a cabo con cualquier procedimiento de calentamiento convencional que se conjugue con la capacidad de agitación suficiente para garantizar una reacción homogénea. Para esta invención, se prefirió que la temperatura estuviera en el intervalo de 200 a 290°C, aunque más preferiblemente en el intervalo de 250 a 270°C. Empleando temperaturas dentro de este intervalo, es posible lograr una buena conversión con un producto colateral mínimo mientras se siguen obteniendo velocidades de reacción aceptables. La temperatura de reacción más preferida era 270°C, puesto que la conversión del glicerol en bruto en poliglicerol era del 90%. El tiempo de reacción preferido era de 3 a 5 horas en el que la conversión óptima de glicerol en bruto en poliglicerol podía lograrse en este intervalo de tiempo. Este es el aspecto particularmente preferido de la invención, que el proceso pueda llevarse a cabo a presión atmosférica y, mediante esta operación, se evita el uso de un equipo costoso a alta presión.

**[0024]** Los poligliceroles en bruto preparados a partir de glicerol en bruto siguen conteniendo jabón que hará que el producto se solidifique. El jabón en el producto podría eliminarse mediante la acidificación del producto en bruto con ácido fosfórico o cualquier otro ácido mineral como ácido sulfúrico, clorhídrico y nítrico. La cantidad del ácido mineral utilizado para la acidificación del producto en bruto estaba en el intervalo del 1 al 3% (p/p). El pH final del producto acidificado estaba en el intervalo de 4 a 6, preferiblemente en el intervalo de 4 a 5.

**[0025]** El producto en bruto acidificado se sometió a continuación a centrifugación. El producto en bruto acidificado se calentó a 60-80°C antes de que se iniciara el proceso de centrifugación. El producto en bruto acidificado se centrifugó durante al menos 30 minutos de 1.500 a 2.000 rpm. La fuerza centrífuga era capaz de separar el ácido graso y la sal del producto. El producto en bruto acidificado se separó en tres capas tras el proceso de centrifugación. La capa superior era la capaz de ácido graso mientras que la capa intermedia eran el poliglicerol purificado. La capa inferior contiene la sal y el producto absorbido.

**[0026]** Las muestras de poliglicerol en bruto y purificado se analizaron con cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y se determinaron las composiciones de oligómeros de glicerol en cada muestra de poliglicerol. El sistema HPLC está equipado con un detector evaporativo de dispersión de luz (ELSD). Los análisis de las muestras se realizaron en una columna preempaquetada de 25 cm x 4,6 mm de DI con Hypersil NH<sub>2</sub> amino 10 µm a 30°C. Se realizó una elución con acetonitrilo (85%) y agua (15%) a un caudal de 1 ml/minuto. Los cromatogramas se analizaron usando un software instalado en el aparato para obtener el área del pico y el tiempo de retención. Las muestras se disolvieron en agua (2% p/v) y se inyectaron 20 µl de solución mediante un inyector automático de bucle.

**[0027]** En base a los resultados del análisis por HPLC, la conversión de glicerol en bruto en poliglicerol alcanzaba el 90% cuando el glicerol en bruto que contenía el 12% de jabón se sometió a una reacción de deshidratación térmica a 270°C durante 3 horas. A continuación se recoge la composición típica de los oligómeros de glicerol en el poliglicerol purificado según el análisis por HPLC:

#### **Composición de los oligómeros de glicerol**

##### **[0028]**

0-10% de glicerol sin reaccionar  
20-30% de diglicerol  
30-40% de triglicerol  
20-30% de poliglicerol superior

**[0029]** Según el cromatograma de HPLC, no se encontraron, o se hizo en muy pequeña cantidad, diglicerol o poliglicerol cíclico en el poliglicerol en bruto cuando se comparó con oligómeros convencionales de glicerol. Por tanto, puede reivindicarse que el proceso es selectivo para la producción de diglicerol y poliglicerol lineales a partir de glicerol.

**[0030]** A fines de comparación, se añadió oleato sódico al 10% (jabón) en glicerol puro y la mezcla se sometió a calentamiento convencional a 270°C durante 6 horas. El análisis por HPLC mostró que el 90% del glicerol

puro podía convertirse en poliglicerol tras 3 horas de reacción mediante calentamiento convencional. Por tanto, esto ha demostrado que el 10% de jabón era suficiente para convertir el 90% del glicerol en poliglicerol y 3 horas de reacción de deshidratación térmica a 270°C eran suficientes para una buena conversión de glicerol en poliglicerol.

5 **[0031]** Los siguientes ejemplos demuestran la invención y facilitan su entendimiento:

**Ejemplo 1**

10 **[0032]** El glicerol en bruto derivado de biodiésel (100 g) que contenía glicerol al 80%, jabón al 12% y metanol al 6% se cargó en un matraz de fondo redondo de 250 ml de tres bocas. El matraz de fondo redondo se conectó a un condensador para recoger cualquier destilado. El contenido del matraz de fondo redondo se calentó a 270°C durante 3 horas usando un calefactor convencional. El producto en bruto se analizó mediante HPLC y se obtuvo la composición del producto en bruto que se muestra a continuación. El porcentaje de conversión de glicerol en bruto en poliglicerol fue de aproximadamente el 90% después de 3 horas de reacción.

Composición de los oligómeros de glicerol en poliglicerol en bruto

**[0033]**

20 10% de glicerol  
30% de diglicerol  
40% de triglicerol  
20% de poliglicerol superior

25 **Ejemplo 2**

**[0034]** El experimento del ejemplo 1 se repitió con glicerol puro que contenía oleato sódico al 10% como catalizador. El contenido del matraz de fondo redondo se calentó a 270°C durante 3 horas usando un calefactor convencional. El producto en bruto se analizó mediante HPLC y se obtuvo la composición del producto en bruto que se muestra a continuación. El porcentaje de conversión de glicerol puro en poliglicerol era de aproximadamente el 90% después de 3 horas de reacción.

Composición de los oligómeros de glicerol en poliglicerol en bruto

35 **[0035]**

40 10% de glicerol  
32% de diglicerol  
28% de triglicerol  
30% de poliglicerol superior

**Ejemplo 3**

45 **[0036]** El poliglicerol en bruto del Ejemplo 1 se sometió a un proceso para eliminar el jabón del producto en bruto. El producto en bruto se calentó a 90°C mientras se agitaba con un agitador magnético y la acidificación del producto en bruto se controló mediante el valor de pH. El pH inicial del producto en bruto era de aproximadamente 9 y se añadió ácido fosfórico gota a gota al glicerol en bruto hasta que el pH del glicerol en bruto alcanzó un valor de aproximadamente 4. El producto en bruto acidificado se agitó durante otros 30 minutos antes de transferir el producto acidificado a una centrifuga. En condiciones ácidas, el jabón se hidrolizó para producir ácido graso y el ión sodio (Na<sup>+</sup>) formó una sal (fosfato sódico) con ácido fosfórico. La centrifuga se fijó a 60°C y el producto en bruto acidificado se centrifugó durante 30 minutos a 1.600 rpm. El producto acidificado se separó en 3 capas, en donde la capa intermedia era el poliglicerol purificado. Después, el poliglicerol purificado se sometió a análisis por HPLC. A continuación se muestran las composiciones de cada oligómero.

55 Composición de los oligómeros de glicerol en poliglicerol purificado

**[0037]**

60 10% de glicerol  
30% de diglicerol  
40% de triglicerol  
20% de poliglicerol superior

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para preparar poliglicerol a partir de glicerol en bruto; el proceso incluye las etapas de:
  - 5 a) calentar el glicerol en bruto que contiene jabón en una cantidad del 10 a 15% a una temperatura elevada durante un tiempo de reacción de 2 a 6 horas,
  - b) acidificar el poliglicerol en bruto con ácido mineral a una temperatura de 50 a 90°C y
  - 10 c) centrifugar el producto en bruto acidificado obtenido en la etapa b) a una temperatura de 40 a 90°C por un periodo de tiempo de 30 a 60 minutos.
2. Un proceso según la reivindicación 1 en el que el glicerol en bruto es un subproducto del proceso de transesterificación de los triglicéridos con alcohol.
- 15 3. Un proceso según la reivindicación 1 en el que el contenido en glicerol del glicerol en bruto es del 60 al 90%.
4. Un proceso según la reivindicación 1 en el que el contenido en jabón del glicerol en bruto es de al menos el 10%.
- 20 5. Un proceso según la reivindicación 1 en el que el contenido en metanol del glicerol en bruto es del 1 al 25%.
- 25 6. Un proceso según la reivindicación 1 en el que glicerol en bruto tiene un contenido de glicerol de aproximadamente el 60 al 90%, un contenido de jabón de aproximadamente el 10 al 15% y un contenido de metanol de aproximadamente el 1 al 25%.
- 30 7. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 6 en el que el contenido en metanol del glicerol en bruto es del 5 al 20%.
8. Un proceso según la reivindicación 1 en el que el glicerol en bruto comprende solo del 85 al 90% de glicerol y del 10 al 15% de jabón.
- 35 9. Un proceso según la reivindicación 1 en el que la reacción se realiza en presencia del 10 al 15% de jabón como catalizador.
10. Un proceso según la reivindicación 1 en el que el jabón es una sal sódica o potásica de ácidos grasos que comprenden de 8 a 22 átomos de carbono de longitud de cadena (C8 a C22).
- 40 11. Un proceso según la reivindicación 1 en el que la reacción se realiza a una temperatura de 230 a 290°C.
12. Un proceso según la reivindicación 1 en el que la reacción se realiza a presión atmosférica.
- 45 13. Un proceso según la reivindicación 1 en el que el poliglicerol en bruto se acidifica mediante un ácido mineral como ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico.
14. Un proceso según la reivindicación 1 en el que el poliglicerol en bruto se acidifica mediante un ácido mineral a pH 4-6.
- 50 15. Un proceso según la reivindicación 1 en el que el poliglicerol en bruto acidificado se centrifuga de 1.500 a 2.000 rpm.
- 55 16. Un proceso según la reivindicación 1 en el que el grado de polimerización del glicerol en bruto (n) varía de  $n = 2$  a 6.