

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 831**

51 Int. Cl.:
C07C 29/74 (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
B01D 15/36 (2006.01)
B01J 47/04 (2006.01)
C07C 29/76 (2006.01)
C11C 3/00 (2006.01)
C11C 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08160167 .6**
96 Fecha de presentación: **11.07.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2019088**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.01.2009**

54 Título: **Purificación de glicerina**

30 Prioridad:
25.07.2007 DE 102007034621

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.10.2012

73 Titular/es:
LANXESS Deutschland GmbH
51369 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
Soest, Hans-Karl;
Litzinger, Ulrich;
Klipper, Reinhold y
Wagner, Rudolf

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 387 831 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

Purificación de glicerina

5 Es objeto de la presente invención un procedimiento para la purificación de glicerina mediante intercambiador iónico monodisperso en una unidad de purificación del procedimiento de exclusión de electrolitos y un lecho mixto, usándose tanto en el procedimiento de exclusión de electrolitos como también en el lecho mixto respectivamente por lo menos un intercambiador iónico monodisperso y fabricándose estos a partir de polímeros en perlas monodispersos mediante procedimientos de atomización o de introducción de semillas, así como un aparato para la producción de biodiésel que contiene una unidad de purificación de este tipo.

10 Mediante la síntesis recientemente reforzada del biodiésel a partir de materias primas renovables se forman cantidades considerables de glicerina que, inherentemente al proceso, está considerablemente cargada con iones, especialmente sodio y cloruro, así como puede presentar coloración marrón oscura. Sin embargo, ambos no son deseados para el posterior procesamiento de la glicerina, por ejemplo, en cosméticos, en la industria de los alimentos o en productos farmacéuticos.

15 Purificar la glicerina mediante intercambiadores iónicos es estado de la técnica conocido. El documento US 7.126.032 B1 describe la purificación de glicerina a partir de la fabricación de biodiésel, entre otros, con intercambiadores iónicos. Igualmente, numerosos folletos de productos de conocidos fabricantes de intercambiadores iónicos recomiendan el uso de intercambiadores iónicos para la desalinización de glicerina, por ejemplo, Dow Chemical Company Dowex[®] HCR-W2, un intercambiador catiónico en forma de gel fuertemente ácido (16 - 40 de malla), o Lanxess Deutschland GmbH con la marca Lewatit[®] los intercambiadores iónicos S1428, S1468, S2528, S2568, S3428, S4228, S4268, S4328, S6328, S6368 o MDS1368Natrium.

20 Harris y col., Glycerol Production, Journal of Biochemical and Microbiological Technology and Engineering, tomo II, nº 1, 1960, 9-24, dan a conocer un procedimiento y un aparato para la purificación de glicerina con ayuda de una combinación de procedimiento de exclusión de electrolitos y lecho mixto (Figura 2, pág. 20-22).

25 El documento EP-A 0 411 780 da a conocer un procedimiento y un aparato para la purificación de glicerina con ayuda de una combinación de procedimiento de exclusión de electrolitos y lecho mixto (Ejemplo 5, D2; Ejemplo 2).

El documento US 2006/014 974 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de biodiésel que comprende transesterificación, separación del éster del poliol (glicerina), purificación de la glicerina con ayuda de un evaporador a vacío y purificación del éster con ayuda de intercambiadores iónicos.

30 El documento WO 89/05861 A describe un procedimiento para la producción de etanol y para la obtención de glicerina como producto secundario del mismo que comprende las siguientes etapas:

Preparación de un caldo de biomasa;

Fermentación del caldo con levadura;

Destilación del caldo fermentado con formación de vinazas que contienen etanol y glicerina;

Clarificación de las vinazas; y

35 Conducción de las vinazas clarificadas por un material de exclusión de iones para la separación de la glicerina de los otros constituyentes de las vinazas clarificadas,

que se caracteriza porque las vinazas se clarifican exponiéndolas a un sistema de microfiltración (de corriente cruzada) de corriente transversal que presenta membranas cerámicas o minerales y que puede separar partículas en el intervalo de tamaño de 0,1 a 10 µm.

40 Mediante el uso de los intercambiadores iónicos mencionados no siempre se alcanzan las purezas de la glicerina necesarias para determinadas ramas de la industria. Por tanto, existe el afán por obtener glicerina con una pureza de este tipo que satisfaga estos altos requisitos de la industria cosmética, de la industria de los alimentos o de la industria farmacéutica a sus materias primas.

45 La solución del objetivo y, por tanto, el objeto de la presente invención, es un procedimiento para la purificación de polioles caracterizado porque se usa una unidad de purificación del procedimiento de exclusión de electrolitos y un lecho mixto, usándose tanto en el procedimiento de exclusión de electrolitos como también en el lecho mixto respectivamente por lo menos un intercambiador iónico monodisperso y fabricándose estos a partir de polímeros en perlas monodispersos mediante procedimientos de atomización o introducción de semillas.

El procedimiento de exclusión de electrolitos, denominado a continuación IEC (del inglés: IEC, Ion Exclusion Chromatography (cromatografía de exclusión de iones)), es estado de la técnica conocido. También designado cromatografía de exclusión de iones, se usa, por ejemplo, para el fraccionamiento de jugo de ensilado en una fracción de aminoácidos y de ácido láctico.

5 En la antigua bibliografía alemana, para la cromatografía de exclusión de iones se usa el nombre más común procedimiento de exclusión de electrolitos. Éste describe el mecanismo de separación primario muy bien. Los electrolitos (iones inorgánicos, iones orgánicos) se excluyen de la matriz de intercambio iónico y la fracción de electrolitos total atraviesa la columna de cromatografía como si ésta estuviera llena de esferas de vidrio. Por ejemplo, la IEC también se usa para la separación de azúcares (documento WO 2003056038 A1) o en la obtención de etanol (documento WO 1995017517 A1).

10 Para el uso en la IEC hay disponibles numerosos intercambiadores iónicos, al igual que intercambiadores iónicos monodispersos. Así, en <http://www.dow.com/liquidseps/prod/chromato.htm> se encuentra Dowex[®] Monosphere 99K 320 monodisperso para el uso en la producción de aminoácidos o la producción de ácidos orgánicos, así como para la producción de azúcares a partir de remolachas azucareras o caña de azúcar. En la presente invención, la IEC se usa como procedimiento para la desalinización del poliol, preferiblemente de la glicerina.

15 Un lecho mixto, o resinas de lecho mixto, son una mezcla en la mayoría de las veces de un intercambiador catiónico fuertemente ácido y un intercambiador aniónico fuertemente básico que se coordinan entre sí óptimamente. Estas resinas también eliminan sin problemas sustancias contenidas del agua “difíciles” como, por ejemplo, ácido silícico y ácido carbónico. Se usan preferiblemente para la desalinización completa de agua. A modo de ejemplo, lechos mixtos se describen en el documento US 2005/0103622 A1 y especialmente en el documento US - A 5.858.191, especialmente la última está completamente comprendida por la presente solicitud a este respecto.

20 A diferencia de los intercambiadores iónicos heterodispersos con distribución de tamaños de partícula heterodispersa que se obtiene por modos de producción tradicionales, en la presente solicitud se designan monodispersos a aquellos intercambiadores iónicos en los que al menos el 90 % en volumen o masa de las partículas posee un diámetro que se encuentra en el intervalo alrededor del diámetro más frecuente con la anchura de ± 10 % del diámetro más frecuente.

25 Por ejemplo, en un intercambiador iónico con el diámetro de perla más frecuente de 0,5 mm, al menos el 90 % en volumen o masa se encuentra en un intervalo de tamaño entre 0,45 mm y 0,55 mm; en una sustancia con el diámetro más frecuente de 0,7 mm, al menos el 90 % en volumen o masa se encuentra en un intervalo de tamaño entre 0,77 mm y 0,63 mm.

30 Un polímero en perlas monodisperso necesario para la producción de intercambiadores iónicos monodispersos puede prepararse según los procedimientos conocidos de la bibliografía. Por ejemplo, aquellos procedimientos e intercambiadores iónicos monodispersos que van a producirse a partir de los mismos se describen en los documentos US-A 4 444 961, EP-A 0 046 535, US 4 419 245 o WO 93/12167, cuyos contenidos están comprendidos completamente por la presente solicitud. Según la invención, los polímeros en perlas monodispersos y los intercambiadores iónicos monodispersos que van a producirse a partir de los mismos se obtienen mediante procedimientos de atomización (Jetting) o introducción de semillas (seed/feed prozess). Según la invención, tanto en la IEC como también en el lecho mixto están respectivamente contenidos un intercambiador iónico monodisperso que se generaron por procedimientos de atomización (Jetting) o introducción de semillas (seed/feed prozess). Según la invención, tanto en la IEC como también en el lecho mixto sólo están contenidos de forma muy especialmente preferida intercambiadores iónicos monodispersos.

35 Según la invención, en la IEC se usan preferiblemente intercambiadores catiónicos fuertemente ácidos, con especial preferencia intercambiadores catiónicos en forma de gel fuertemente ácidos. Según la invención, en la IEC se usan con especial preferencia intercambiadores catiónicos en forma de gel fuertemente ácidos monodispersos, por ejemplo, Lewatit[®] GF 303.

40 La glicerina libre de sales en gran medida obtenida según el tratamiento en la IEC se somete según la invención en la segunda etapa a una purificación fina en un lecho mixto, por lo cual se aspira a un contenido de sales inferior a 1 ppm. Adicionalmente, en el lecho mixto se consigue un llamado pulido (“Polishing”) de la glicerina, por lo que se consigue un valor tricromático muy bajo de hasta casi completamente claro. Para esto se usan preferiblemente un intercambiador aniónico y un intercambiador catiónico el uno al lado del otro. Una de las resinas que va a usarse en el lecho mixto es monodispersa, especialmente preferido, en el lecho mixto ambos intercambiadores iónicos son monodispersos.

Los términos microporoso o macroporoso o en forma de gel ya se han descrito ampliamente en la bibliografía especializada. Los intercambiadores aniónicos o intercambiadores catiónicos preferidos en el lecho mixto presentan

una estructura macroporosa.

La formación de polímeros en perlas macroporosas para la producción de intercambiadores iónicos macroporosos puede realizarse, por ejemplo, mediante la adición de materiales inertes (porógenos) a la mezcla de monómeros en la polimerización. Como aquellos son adecuados sobre todo sustancias orgánicas que se disuelven en el monómero, pero que disuelven o hinchan malamente el polímero (precipitantes para polímeros), por ejemplo, hidrocarburos alifáticos (Farbenfabriken Bayer DBP 1045102, 1957; DBP 1113570, 1957).

En el documento US-A 4.382.124 se usan como porógeno, por ejemplo, alcoholes con 4 a 10 átomos de carbono para la preparación de polímeros en perlas macroporosas monodispersos basados en estireno/divinilbenceno. Además, se da una visión general de los procedimientos de preparación de polímeros en perlas macroporosas. Según la invención, como porógenos son preferiblemente adecuados disolventes orgánicos que disuelven o hinchan malamente el polímero formado. Porógenos preferidos son hexano, octano, isooctano, isododecano, metiltilcetona, butanol u octanol o sus isómeros. Por tanto, según la invención, en el lecho mixto se prefiere la combinación de un intercambiador catiónico macroporoso monodisperso con un intercambiador aniónico macroporoso monodisperso, con especial preferencia un intercambiador catiónico fuertemente ácido macroporoso monodisperso con un intercambiador aniónico de basicidad media macroporoso monodisperso. Como ejemplo de un lecho mixto es de mencionar en este punto Lewatit[®] GF 404 en combinación con Lewatit[®] GF 505.

Sorprendentemente, mediante el procedimiento según la invención, concretamente mediante una unidad de purificación de IEC y un lecho mixto, se consigue glicerina en una alta pureza tal e índices colorimétricos excelentes tales que ésta puede usarse sin más procesamiento en la industria cosmética, la industria de los alimentos o la industria farmacéutica. En el caso de la glicerina se alcanzan contenidos de sales inferiores a 1 ppm y valores tricromáticos inferiores a 1 UI (International Unit = unidad internacional; Sugar Analysis, Icumsa Methods, F. Schneider, 1979, párrafo 7, Physical Characteristics of Colour of Sugar and Solutions).

Pero la presente invención también se refiere al uso de por lo menos un intercambiador iónico monodisperso, preferiblemente por lo menos dos, con especial preferencia por lo menos tres, dentro de una unidad de purificación de IEC y lecho mixto para la purificación de glicerina.

La presente invención se refiere además al uso de una unidad de purificación de IEC y lecho mixto en la producción de biodiésel para el procesamiento de la glicerina que se forma en la producción. Por tanto, también es objeto de la presente invención un aparato para la producción de biodiésel que contiene una unidad de purificación de por lo menos un procedimiento de exclusión de electrolitos y por lo menos un lecho mixto para la purificación de glicerina. La invención se refiere además a un procedimiento para la producción de biodiésel, caracterizado porque la corriente másica de la glicerina se somete a una unidad de purificación de IEC y a un lecho mixto. En una forma de realización preferida, el procedimiento se caracteriza por

a) la transesterificación de ácidos grasos libres a ésteres de ácidos grasos mediante intercambiadores catiónicos macroporosos,

b) la separación del biodiésel de la glicerina y

c1) el procesamiento de la glicerina mediante una unidad de purificación de IEC y lecho mixto, así como

c2) el procesamiento del biodiésel para la eliminación de glicerina y/o jabones mediante un intercambiador catiónico macroporoso monodisperso fuertemente ácido.

En una forma de realización especialmente preferida, en la etapa a) se usa un intercambiador catiónico altamente sulfonado macroporoso heterodisperso y en la etapa c2) un intercambiador catiónico en forma de gel monodisperso fuertemente ácido.

El aparato según la invención para la producción de biodiésel que contiene una unidad de purificación de IEC y lecho mixto para el procesamiento de la glicerina que se forma en la producción de biodiésel puede estar provisto por sí mismo, adicionalmente al o a los intercambiador(es) iónico(s) monodisperso(s) en la unidad de purificación, de intercambiadores iónicos monodispersos adicionales en el procesamiento del biodiésel. En una forma de realización preferida, el aparato para la producción de biodiésel se caracteriza por las etapas de trabajo que van a realizarse en aparatos individuales

a) la transesterificación de ácidos grasos libres en ésteres de ácidos grasos mediante intercambiadores catiónicos macroporosos,

b) la separación del biodiésel de la glicerina y

c1) el procesamiento de la glicerina mediante una unidad de purificación de IEC y lecho mixto, así como

c2) el procesamiento del biodiésel para la eliminación de glicerina y/o jabones mediante un intercambiador catiónico macroporoso monodisperso fuertemente ácido.

Por ejemplo, pueden usarse las siguientes resinas:

- 5 Para la etapa a), a modo de ejemplo, Lewatit[®] GF 101 o AMBERLYST[®] BD 20,
para la etapa c1), a modo de ejemplo, Lewatit[®] GF 303 o AMBERSEP[®] BD 50,
para la etapa c2), Lewatit[®] K 2567 o Lewatit[®] GF 202 de Lanxess Deutschland GmbH o alternativamente AMBERLITE[®] BD10 DRY[®].

Ejemplos:

- 10 La Fig. 1 muestra esquemáticamente una planta de producción para biodiésel con posterior purificación del biodiésel, así como de la glicerina formada a este respecto. La Fig. 2 también muestra esquemáticamente una planta de producción para biodiésel con la diferencia de que, a diferencia de una serie de un lecho mixto como en la Fig. 1, un único aparato contiene aquí el lecho mixto.

- 15 La posición 1 representa en la Fig. 1 un aparato que está cargado con un catalizador de esterificación para separar ácidos grasos de los triglicéridos. Naturalmente, los aceites naturales, por ejemplo, aceite de colza, están constituidos por una mezcla de triglicéridos (>95 %), ácidos grasos (0,1 bis 5 %), así como micelas, fosfolípidos, proteínas y sales minerales (<1 %).

En 1 se usa preferiblemente un catalizador de esterificación del tipo Lewatit[®] GF 101 o Lewatit[®] K 2620 o Lewatit K 2621, o en el caso de una esterificación enzimática Lewatit[®] GF 808 o Lewatit[®] OC 1600.

- 20 En 2 tiene lugar el proceso de transesterificación al que le sigue la separación de las dos fases, la fase de biodiésel 3 de la fase de glicerina 4.

La fase de biodiésel recorre un aparato 5 lleno de, por ejemplo, un intercambiador catiónico macroporoso fuertemente ácido monodisperso del tipo Lewatit[®] K 2567 o Lewatit[®] GF 202 o Lewatit[®] SP112 para la eliminación de glicerina residual, jabones, ceras, sales, agua o metanol.

- 25 La fase de glicerina recorre una unidad de purificación según la invención de los aparatos 6, así como 7 y 8, o alternativamente 9 (Fig. 2), en la que 6 representa la IEC y 7 y 8 representan una serie de aparatos de un lecho mixto y 9 (Fig. 2) representa un aparato individual. En 6 se usa según la invención un intercambiador catiónico fuertemente ácido en forma de gel monodisperso para la separación de sales o cenizas de la glicerina, por ejemplo, Lewatit[®] GF 303.

- 30 En 7 se usa, por ejemplo, un intercambiador catiónico fuertemente ácido macroporoso monodisperso como pulidor, así como para la separación de cationes, por ejemplo, Lewatit[®] GF 404. En 8 se usa preferiblemente un intercambiador aniónico de basicidad media macroporoso monodisperso, así como para la separación de aniones, pero también para la decoloración de la glicerina, por ejemplo, Lewatit[®] GF 505.

- 35 En 9 (Fig. 2) se usa, por ejemplo, un intercambiador catiónico fuertemente ácido, macroporoso y monodisperso como pulidor, así como para la separación de cationes, por ejemplo, Lewatit[®] GF 404 y se usa un intercambiador aniónico de basicidad media macroporoso monodisperso, por ejemplo, Lewatit[®] GF 505 del tipo I o tipo II, por ejemplo, Lewatit[®] S 6368 A o Lewatit[®] S 7468, para la separación de aniones, pero también para la decoloración de la glicerina en una mezcla en la relación de volumen intercambiador catiónico 1 : intercambiador aniónico 0,8 - 2. La diferencia de intercambiadores aniónicos en el tipo I o tipo II se describe, por ejemplo, en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Nueva York, 4ª edición, tomo 13, página 302.

- 40 El intercambiador catiónico en el aparato 7 se regenera después de la saturación de la capacidad de intercambio existente mediante ácidos minerales diluidos, preferiblemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico del 4-10 % en peso. La solución de regeneración puede filtrarse a este respecto tanto por arriba como también por abajo por el intercambiador iónico. A continuación, la solución de regeneración se desplaza con agua desmineralizada manteniendo la dirección de filtración. Después se realiza un lavado con agua desmineralizada en el efluente hasta un valor de pH de pH 5-6 en la salida del aparato.

- 45 El intercambiador aniónico en el aparato 8 se regenera después de la saturación de la capacidad de intercambio existente mediante lejía alcalina diluida, preferiblemente solución de sosa cáustica del 3-8 % en peso. La solución de regeneración puede filtrarse a este respecto tanto por arriba como también por abajo por el intercambiador

iónico. A continuación, la solución de regeneración se desplaza con agua desmineralizada manteniendo la dirección de filtración. Después se realiza un lavado con agua desmineralizada en el efluente hasta un valor de pH de pH 7-8 en la salida del aparato.

5 Los componentes de la mezcla de resinas (intercambiador catiónico e intercambiador aniónico) en el aparato 9 (Fig. 2) se separan primero después de la saturación de la capacidad de intercambio mediante lavado inverso con agua desmineralizada y a continuación se regeneran individualmente las resinas separadas. A este respecto, el intercambiador aniónico se regenera simultáneamente con NaOH (3-6 % en peso) por arriba y el intercambiador catiónico con una solución acuosa de HCl, preferiblemente del 5-8 % en peso, por abajo. Las soluciones de regeneración se extraen por un drenaje que se encuentra a la altura de la zona de separación de las resinas. A 10 continuación se realizan el desplazamiento de las soluciones de regeneración y la elución con agua desmineralizada en la dirección de las soluciones de productos químicos respectivas.

Tabla 1: Ejemplo del diseño de una planta de IEC de 10.000 t/año de un lecho fijo para el descenizado y la desalinización de glicerina según la Fig. 1, posición 3 con Lewatit® GF 303 como resina que va a usarse

Medio que va a purificarse	Glicerina de la transesterificación de biodiésel
Volumen de resina	30 m ³
Diámetro del lecho de resina	2,5 m
Profundidad del lecho de resina	6,0 m
Carga / ciclo	3,75 t de glicerina en 23 t de agua desmineralizada
Concentración de sales de la glicerina bruta	5-7 % en peso
Eluado	Agua desmineralizada
Temperatura	80 °C
Descarga	3,75 t de glicerina en 6 t de agua desmineralizada
Vida de la resina	5 años

15 El agua desmineralizada en el sentido de la presente invención se caracteriza porque posee una conductividad de 0,1 a 10 µS, siendo el contenido de iones metálicos disueltos o no disueltos no superior a 1 ppm, preferiblemente no superior a 0,5 ppm para Fe, Co, Ni, Mo, Cr, Cu como componentes individuales y no superior a 10 ppm, preferiblemente no superior a 1 ppm, para la suma de los metales mencionados.

Tabla 2: Ejemplo del diseño de una unidad de lecho mixto de pulido de glicerina de 10.000 t/año

Cantidad de resina en 7 5 m ³	Lewatit® GF 404
Cantidad de resina en 8 6 m ³	Lewatit® GF 505
Concentración de NaCl antes de 7	100 ppm
Valor tricromático de la glicerina antes de 7	200 UI
Caudal por 7 y 8	20 m ³ /h
Temperatura	60 °C
Capacidad del lecho mixto	3000 m ³ / ciclo
Tiempo de ciclo	150 h
Concentración de NaCl después de 8	< 1 ppm
Valor tricromático de la glicerina después de 8	< 1 UI

20 Los datos para los valores tricromáticos de la glicerina se midieron con un espectrofotómetro de UV/VIS tipo CADAS 30 S de la empresa Dr. Lange, Berlín. Por tanto, los datos para los valores tricromáticos de la glicerina en el marco de la presente invención se refieren a mediciones con un aparato de este tipo en el que se aplica:

$$UI = 1000 \times Ext_{(420 \text{ nm})} \times 100 / b \times c \times D$$

Con $Ext = -\log$ transmisión, $b =$ sustancia seca en $^{\circ}bx$, $c =$ longitud de la celda en cm y $D =$ densidad.

Preparación de Lewatit®GF 303 para la IEC

5 **Lewatit®GF 303 es un intercambiador catiónico fuertemente ácido monodisperso en forma de gel en la forma de sodio**

a) Preparación del polímero en perlas en forma de gel monodisperso

10 985,6 gramos de una mezcla acuosa que contiene 492,8 gramos de gotitas de monómero microencapsuladas monodispersas con un tamaño medio de partícula de 230 μm y un grado de monodispersibilidad de 1,11, constituido por 93,5 % en peso de estireno, 6 % en peso de divinilbenceno y 0,5 % en peso de peróxido de dibenzoilo, se mezclaron con una solución acuosa de 1,48 gramos de gelatina, 2,22 gramos de hidrogenofosfato de sodio dodecahidratado y 110 mg de resorcina en 40 ml de agua desmineralizada en un reactor de vidrio de 4 litros.

La mezcla se polimerizó con agitación (velocidad de agitación 220 rpm) durante 6 horas a 70 $^{\circ}\text{C}$ y a continuación 2 horas a 95 $^{\circ}\text{C}$. El lote se lavó sobre un tamiz de 32 μm y se secó. Se obtuvieron 512 gramos de un polímero en perlas en forma de gel monodisperso, diámetro de perla 275 μm , con superficie lisa.

15 b) Sulfonación del polímero en perlas en forma de gel monodisperso para dar un intercambiador catiónico en forma de gel monodisperso y conversión del intercambiador catiónico de la forma de hidrógeno a la forma de sodio

Aparato: Reactor con esmerilado plano de doble pared de 3000 ml con refrigerador de serpentín, agitador y tubo secador

20 2241 g de ácido sulfúrico del 85 % en peso se dispusieron a temperatura ambiente. Con agitación se dosificaron en 5 minutos 400 gramos de polímero en perlas en forma de gel monodisperso. A continuación se dosificaron 150 ml de 1,2-dicloroetano. La suspensión se agitó 3 horas a temperatura ambiente. En 1 hora se dosificaron 829,8 gramos de ácido sulfúrico fumante del 65 %. La suspensión se calentó 1 hora a 120 $^{\circ}\text{C}$ y se agitó otras 4 horas a esa temperatura. Se separó dicloroetano por destilación.

25 La suspensión se enfrió a temperatura ambiente y se transfirió a un aparato de dilución en el que se diluyó con concentración decreciente de ácido sulfúrico.

La resina enfriada a temperatura ambiente se lavó con agua desmineralizada y luego se clasificó.

A continuación, 4400 ml de solución acuosa de sosa cáustica del 4 % en peso se filtraron durante 2 horas a través de la resina y después 3000 ml de agua desmineralizada se filtraron a través de la resina.

Rendimiento de producto final: 2010 ml

30 Capacidad total: Cantidad de grupos fuertemente ácidos: 1,92 mol/l

Preparación de Lewatit®GF 404 para el lecho mixto

Lewatit®GF 404 es un intercambiador catiónico fuertemente ácido, monodisperso y macroporoso en la forma de hidrógeno

35 A) Preparación de un polímero en perlas macroporoso monodisperso basado en estireno, divinilbenceno y etilestireno

40 En un reactor de vidrio de 10 l se dispusieron 3000 g de agua desalinizada y se añadió y se mezcló una solución de 10 g de gelatina, 16 g de hidrogenofosfato de disodio dodecahidratado y 0,73 g de resorcina en 320 g de agua desmineralizada. La mezcla se acondicionó térmicamente a 25 $^{\circ}\text{C}$. Con agitación se añadió a continuación una mezcla de 3200 g de gotitas de monómero microencapsuladas con distribución estrecha de tamaños de partícula de 8,5 % en peso de divinilbenceno y 2,1 % en peso de etilestireno (usada como mezcla de isómeros habitual en el comercio de divinilbenceno y etilestireno con 80 % de divinilbenceno), 0,5 % en peso de Trigonox®21 s, 56,5 % en peso de estireno y 32,4 % en peso de isododecano (mezcla de isómeros técnica con alta proporción de pentametilheptano), estando constituidas las microcápsulas por un coacervado complejo curado con formaldehído de gelatina y un copolímero de acrilamida y ácido acrílico y añadiéndose 3200 g de fase acuosa con un valor de pH de 12. El tamaño medio de partícula de las gotitas de monómero ascendió a 460 μm .

El lote se polimerizó hasta completitud con agitación mediante aumento de la temperatura según un programa de

temperatura que empezó a 25 °C y terminó a 95 °C. El lote se enfrió, se lavó sobre un tamiz de 32 µm y a continuación se secó a vacío a 80 °C. Se obtuvieron 1893 g de un polímero macroporoso esférico con un tamaño medio de partícula de 440 µm, distribución estrecha de tamaños de partícula y superficie lisa.

El polímero en perlas era de aspecto terroso blanco.

- 5 B') Sulfonación del polímero en perlas macroporoso y monodisperso para dar un intercambiador catiónico macroporoso monodisperso en la forma de hidrógeno

Aparato: Reactor con esmerilado plano de doble pared de 3000 ml con refrigerador de serpentín, agitador y tubo secador

- 10 1000 ml de ácido sulfúrico del 98 % en peso se dispusieron a temperatura ambiente y se calentaron a 105 °C. Con agitación se dosificaron en 30 minutos 250 gramos de polímero en perlas macroporoso monodisperso. La suspensión se calentó 1 hora a 115 °C y se agitó otras 5 horas a esa temperatura.

La suspensión se enfrió a temperatura ambiente y se transfirió a un aparato de dilución en el que se diluyó con concentración decreciente de ácido sulfúrico.

La resina enfriada a temperatura ambiente se lavó con agua desmineralizada y luego se clasificó.

- 15 Rendimiento de producto final: 1225 ml

Capacidad total: Cantidad de grupos fuertemente ácidos: 1,61 mol/l

Preparación de Lewatit®GF 505 para el lecho mixto

Lewatit®GF 505 es un intercambiador aniónico de basicidad media, monodisperso y macroporoso

- 20 A") Preparación de un polímero en perlas macroporoso monodisperso basado en estireno, divinilbenceno y etilestireno

- 25 En un reactor de vidrio de 10 l se dispusieron 3000 g de agua desalinizada y se añadió y se mezcló una solución de 10 g de gelatina, 16 g de hidrogenofosfato de sodio dodecahidratado y 0,73 g de resorcina en 320 g de agua desmineralizada. La mezcla se acondicionó térmicamente a 25 °C. Con agitación se añadió a continuación una mezcla de 3200 g de gotitas de monómero microencapsuladas con distribución estrecha de tamaños de partícula de 3,6 % en peso de divinilbenceno y 0,9 % en peso de etilestireno (usada como mezcla de isómeros habitual en el comercio de divinilbenceno y etilestireno con 80 % de divinilbenceno), 0,5 % en peso de Trigonox®21 s, 56,2 % en peso de estireno y 38,8 % en peso de isododecano (mezcla de isómeros técnica con alta proporción de pentametilheptano), estando constituidas las microcápsulas por un coacervado complejo curado con formaldehído de gelatina y un copolímero de acrilamida y ácido acrílico y añadiéndose 3200 g de fase acuosa con un valor de pH de 12. El tamaño medio de partícula de las gotitas de monómero ascendió a 460 µm.

- 30 El lote se polimerizó hasta completitud con agitación mediante aumento de la temperatura según un programa de temperatura que empezó a 25 °C y terminó a 95 °C. El lote se enfrió, se lavó sobre un tamiz de 32 µm y a continuación se secó a vacío a 80 °C. Se obtuvieron 1893 g de un polímero macroporoso esférico con un tamaño medio de partícula de 440 µm, distribución estrecha de tamaños de partícula y superficie lisa.

- 35 El polímero en perlas era de aspecto terroso blanco y presentó una densidad aparente de aproximadamente 370 g/l.

B") Preparación de un polímero en perlas amidometilado

- 40 A temperatura ambiente se dispusieron 1856,3 ml de dicloroetano, 503,5 g de ftalimida y 351 g de formalina del 29,9 % en peso. El valor de pH de la suspensión se ajustó a 5,5 a 6 con solución de sosa cáustica. A continuación, el agua se eliminó por destilación. Luego se dosificaron 36,9 g de ácido sulfúrico. El agua formada se eliminó por destilación. El lote se enfrió. A 30 °C se dosificaron 134,9 g de ácido sulfúrico fumante del 65 % y a continuación 265,3 g de polímero en perlas monodisperso preparado según la etapa de procedimiento A"). La suspensión se calentó a 70 °C y se agitó otras 6 horas a esta temperatura. El caldo de reacción se extrajo, se dosificó agua desmineralizada y las cantidades residuales de dicloroetano se eliminaron por destilación.

- 45 Rendimiento de polímero en perlas amidometilado: 1700 ml

Composición por análisis elemental:

ES 2 387 831 T3

Carbono:	75,1 % en peso;
Hidrógeno:	4,7 % en peso;
Nitrógeno:	5,8 % en peso;
Resto:	Oxígeno

C") Preparación de un polímero en perlas aminometilado

A 1680 ml del polímero en perlas amidometilado de B") se dosificaron 773,3 g de solución de sosa cáustica del 50 % en peso y 1511 ml de agua desmineralizada a temperatura ambiente. La suspensión se calentó 2 horas a 180 °C y se agitó 8 horas a esta temperatura. El polímero en perlas obtenido se lavó con agua desmineralizada.

5 Rendimiento del polímero en perlas aminometilado: 1330 ml

Como rendimiento total - extrapolado - resultan 1346 ml.

Composición por análisis elemental:

Nitrógeno:	11,6 % en peso;
Carbono:	78,3 % en peso;
Hidrógeno:	8,4 % en peso;

10 A partir de la composición por análisis elemental del polímero en perlas aminometilado pudo calcularse que en promedio estadístico por núcleo aromático, a partir de estireno y unidades de divinilbenceno, 1,18 átomos de hidrógeno se sustituyeron por grupos aminometilo.

Determinación de la cantidad de grupos básicos: 2,17 moles/litro de resina

D") Preparación de un polímero en perlas con grupos amino terciarios

15 En un reactor se dispusieron 1875 ml de agua desmineralizada, 1250 ml de polímero en perlas aminometilado de C") y 596,8 g de solución de formalina del 30,0 % en peso a temperatura ambiente. La suspensión se calentó a 40 °C. El valor de pH de la suspensión se ajustó a pH 3 mediante la dosificación de ácido fórmico del 85 % en peso. En el transcurso de 2 horas la suspensión se calentó a temperatura de reflujo (97 °C). Durante este tiempo, el valor de pH se mantuvo a 3,0 mediante la dosificación de ácido fórmico. Después de alcanzarse la temperatura de reflujo, el valor de pH se ajustó inicialmente a 2 mediante la dosificación de ácido fórmico, luego mediante la dosificación de ácido sulfúrico del 50 % en peso. Se agitó 30 minutos a pH 2. Luego se dosificó más ácido sulfúrico del 50 % en peso y el valor de pH se ajustó a 1. Se agitó otras 8,5 horas a pH 1 y temperatura de reflujo.

El lote se enfrió, la resina se separó por filtración sobre un tamiz y se lavó con agua desmineralizada.

Rendimiento en volumen: 2100 ml

En una columna se filtraron a través de la resina 3000 ml de solución acuosa de sosa cáustica del 4 % en peso. A continuación se lavó con agua.

25 Rendimiento en volumen: 1450 ml

Composición por análisis elemental:

Determinación de la cantidad de grupos básicos 1,79 moles/litro de resina

E") Preparación de un intercambiador aniónico de basicidad media-fuerte monodisperso

30 En un reactor se dispusieron a temperatura ambiente 700 ml del intercambiador aniónico con grupos amino terciarios del Ejemplo D"), 780 ml de agua desmineralizada y 16,5 gramos de clorometano. El lote se calentó a 40 °C y se agitó durante 6 horas a esta temperatura.

Rendimiento en volumen: 951 ml

De los grupos que llevan nitrógeno del intercambiador aniónico, el 24,3 % se presentaron como grupos trimetilaminometilo y el 75,7 % como grupos dimetilaminometilo.

35

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la purificación de glicerina mediante intercambiadores iónicos, caracterizado porque los intercambiadores iónicos se usan en una combinación de un procedimiento de exclusión de electrolitos (IEC) con un lecho mixto y tanto en el IEC como también en el lecho mixto se usa respectivamente por lo menos un intercambiador iónico monodisperso y éstos se preparan a partir de polímeros en perlas monodispersos mediante procedimientos de atomización o de introducción de semillas.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el IEC se usan intercambiadores catiónicos fuertemente ácidos, con especial preferencia intercambiadores catiónicos en forma de gel fuertemente ácidos.
- 10 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque en el lecho mixto se usan un intercambiador aniónico y un intercambiador catiónico el uno al lado del otro.
- 4.- Uso de una combinación de IEC y lecho mixto para la purificación de glicerina, caracterizado porque tanto en el IEC como también en el lecho mixto se usa respectivamente por lo menos un intercambiador iónico monodisperso y éstos se preparan a partir de polímeros en perlas monodispersos mediante procedimientos de atomización o introducción de semillas.
- 15 5.- Uso según la reivindicación 4, caracterizado porque la glicerina procede de la producción de biodiésel.
- 6.- Procedimiento para la producción de biodiésel, caracterizado porque la corriente másica de la glicerina se somete a una unidad de purificación de IEC y un lecho mixto, usándose tanto en la IEC como también en el lecho mixto respectivamente un intercambiador iónico monodisperso y preparándose estos a partir de polímeros en perlas monodispersos mediante procedimientos de atomización o de introducción de semillas.
- 20 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el procedimiento comprende
- a) la transesterificación de ácidos grasos libres en ésteres de ácidos grasos mediante intercambiadores catiónicos macroporosos,
 - b) la separación del biodiésel de la glicerina y
 - c1) el procesamiento de la glicerina mediante una unidad de purificación de IEC y lecho mixto, así como
 - 25 c2) el procesamiento del biodiésel para la eliminación de glicerina y/o jabones mediante un intercambiador catiónico macroporoso, monodisperso y fuertemente ácido.
- 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque el lecho mixto está dispuesto en una serie de aparatos o en un único aparato.
- 30 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque los intercambiadores iónicos pueden regenerarse en el lecho mixto con ácidos minerales o lejías alcalinas diluidos.
- 10.- Aparato para la producción de biodiésel que contiene una unidad de purificación de por lo menos un procedimiento de exclusión de electrolitos (IEC) y por lo menos un lecho mixto para la purificación de glicerina, caracterizado porque tanto en la IEC como también en el lecho mixto se usa respectivamente por lo menos un intercambiador iónico monodisperso y éstos se preparan a partir de polímeros en perlas monodispersos mediante procedimientos de atomización o de introducción de semillas.
- 35