

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 839**

51 Int. Cl.:

**C07C 29/00** (2006.01)

**C07C 29/60** (2006.01)

**C07C 45/52** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2007 E 07104654 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 1860090**

54 Título: **Método para procesar la fase de glicerol procedente de la transesterificación de triglicérols de ácidos grasos**

30 Prioridad:

**24.03.2006 PL 37928306**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**03.04.2013**

73 Titular/es:

**INSTYTUT CHEMII PRZEMYSLOWEJ IM. PROF.  
IGNACEGO MOSCICKIEGO (100.0%)  
UL. RYDYGIERA 8  
01-793 WARSZAWA, PL**

72 Inventor/es:

**KIJENSKI, JACEK;  
MIGDAL, ANTONI;  
OSAWARU, OSAZUWA y  
SMIGIERA, EWA**

74 Agente/Representante:

**SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro**

**ES 2 399 839 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

Método para procesar la fase de glicerol procedente de la transesterificación de triglicérols de ácidos grasos

5 El objeto de esta invención es un método para procesar la fase de glicerol procedente de la transesterificación de triglicérols de ácidos grasos. El fin de procesar esta fracción es convertir glicerol, en particular, en acroleína y alcohol alílico.

10 La bibliografía de patentes cita reacciones de conversión de glicerol en acroleína y alcohol alílico. La descripción de la patente US 5.387.720 describe un procedimiento de conversión de glicerol a partir de una disolución de agua/glicerol que contiene el 10-40% en peso de glicerol a 353-613 K en presencia de catalizadores sólidos, con acidez de Hammett  $H_0(-20)$ -2. Los ejemplos de catalizadores facilitados incluyen sistemas impregnados obtenidos empapando óxido de aluminio con ácido fosfórico, sistemas de óxido que contienen heretopoliácidos, así como zeolitas. La máxima conversión molar de glicerol en acroleína fue del 70,5%. Los productos de reacción identificados  
15 incluyeron también 1-hidroxiacetona y 3-hidroxipropano.

Otro ejemplo de deshidratación de glicerol se ha presentado en la descripción de la patente FR 695931. Se ponen en contacto vapores de glicerol con un lecho de catalizador a una temperatura superior a 573 K. El catalizador  
20 consiste en sales de trihidroxiácidos (por ejemplo, fosfatos) de litio o hierro. La conversión molar de glicerol en acroleína en esta reacción fue del 75%.

También se conoce un procedimiento de obtención de acroleína a partir de glicerol en un procedimiento llevado a cabo en la fase líquida. Buchler, W., Dinjus, E., Ederer, H.J., Kruse, A., Mas. C. en J. Supercritical Fluids, 22, 37 (2002) describen un procedimiento de deshidratación de glicerol llevado a cabo a 622-748 K y 25-45 MPa. La  
25 concentración de glicerol en la materia prima era de 0-0,5 mol.dm<sup>-3</sup>. Además de acroleína y alcohol alílico, los productos de reacción identificados incluyeron metanol, aldehído acético, aldehído propiónico, etanol, formaldehído, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno. La conversión de glicerol en acroleína en este procedimiento dependía de la temperatura y presión, alcanzado como máximo el 24% (623 K, 45 MPa), en alcohol alílico del 40% (745 K, 45 MPa y 667 K, 25 MPa). El formaldehído y el aldehído acético fueron los productos líquidos predominantes  
30 en la mezcla tras la reacción. La conversión de glicerol en estos compuestos fue del 40-80%.

Anatal Jr., M.J., Mok, W. S.L., Roy, J.C., Raissi, A.T. en J. Analyt. Appl. Pyrolysis, 8, 291 (1985) describen un procedimiento de deshidratación de glicerol en agua subcrítica que contiene ácido sulfúrico como catalizador. La conversión de glicerol a 34 MPa y 623 K fue del 40% como máximo. La concentración de glicerol en la materia prima fue del 5% en peso.  
35

Se conoce un método de conversión de glicerol en acroleína descrito por Adkins, H. y Hartung, W.H. en Org. Synth. Coll. 1, 15 (1941). Reacciona glicerol anhidro puro con bisulfito de potasio en presencia de sulfato de potasio a aproximadamente 473 K. El producto de esta reacción contiene principalmente acroleína y se purifica posteriormente. La conversión molar final en acroleína es del 33-48%.  
40

También se conoce un procedimiento de conversión de glicerol en alcohol alílico llevado a cabo en la fase líquida, descrito por Kamm, O. y Marvel, C.S. en Org. Synth., Coll. 1, 42 (1941). Se introduce glicerol anhidro puro en un matraz que contiene ácido fórmico anhidro. Una secuencia de reacciones seguido por la eliminación de impurezas conduce a alcohol alílico puro. La conversión de glicerol es de aproximadamente el 50%. El resto en el matraz contiene cantidades considerables de productos de condensación de glicerol.  
45

Se concluyó que podían obtenerse eficazmente productos valiosos, es decir, acroleína y alcohol alílico, a partir de la fracción de glicerol residual que es un producto secundario de la transesterificación de triglicérols de ácidos grasos.  
50

El método de procesamiento de la fracción de glicerol procedente de la transesterificación de triglicérols de ácidos grasos a una temperatura superior a 573 K en presencia de un catalizador ácido según la invención consiste en que la fracción de glicerol en forma de una disolución acuosa que contiene más del 40% en peso de glicerol y hasta el 10% en peso de productos secundarios de transesterificación, se introduce en un líquido neutro, de alto punto de ebullición calentado hasta una temperatura superior a 573 K e inferior a la temperatura de ebullición del líquido, y los vapores que contienen glicerol resultantes se ponen en contacto, posiblemente en una corriente gaseosa neutra, con un catalizador ácido heterogéneo que tiene propiedades redox a temperaturas de desde 520 K hasta 640 K, con una carga de catalizador calculada con respecto a la fracción de glicerol que se mantiene inferior a 50 g<sub>(fase de glicerol)</sub> g<sub>(catalizador)</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.  
55  
60

El procedimiento según la invención se lleva a cabo ventajosamente usando una fracción de glicerol que contiene el 70-80% en peso de glicerol y posiblemente hasta el 5% en peso de productos secundarios del procedimiento de transesterificación.

65 El líquido neutro, de alto punto de ebullición es ventajosamente o bien aceite sintético o mineral o bien aceite de silicona.

Es ventajoso introducir la fracción de glicerol en el líquido de alto punto de ebullición calentado hasta 600-650 K.

El gas portador neutro es ventajosamente nitrógeno o helio.

El catalizador ácido heterogéneo que tiene propiedades redox es ventajosamente una mezcla que contiene aluminosilicato amorfo sulfonado, que tiene un contenido en peso del 89% de SiO<sub>2</sub> y óxido de hierro (III).

Es ventajoso llevar a cabo el procedimiento a cargas de catalizador inferiores a  $10 \text{ g}_{(\text{fase de glicerol})} \text{ g}_{(\text{catalizador})}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

El material de partida procesado usando el método según la invención contiene además de glicerol también otros productos secundarios del procedimiento de transesterificación de grasas, tales como: óxido de sodio o potasio, carbonato de sodio o potasio, jabones de sodio o potasio, que resultan de la neutralización del catalizador del procedimiento de transesterificación, así como pequeñas cantidades de ácidos grasos, mono- y di-glicerol de ácidos grasos con temperaturas de ebullición superiores a 623 K.

El procesamiento de la fracción de glicerol de subproducto procedente de la transesterificación de grasas (triglicéridos) usando el método según la invención puede conducir a una conversión global de glicerol en productos deseados, es decir, acroleína y alcohol alílico, a niveles de hasta el 70% con respecto al glicerol contenido en el sustrato.

El procesamiento de la fracción de glicerol obtenida a partir del procedimiento de transesterificación de triglicéridos de ácidos grasos según la invención se ha ilustrado en los ejemplos.

#### Ejemplo I.

Se añadió la fracción de glicerol procedente de la transesterificación de triglicéridos de ácidos grasos con metanol, que contenía el 75% en peso de glicerol, el 3% en peso de subproductos de transesterificación (principalmente, cloruro de potasio y ácidos grasos) a 100 cm<sup>3</sup> de líquido de alto punto de ebullición, aceite de silicona (Polsil OM-350) a aproximadamente 603 K. Se forzaron los vapores del líquido evaporado con una corriente de nitrógeno que fluía a 120 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> a través de un lecho de catalizador que consistía en una mezcla de aluminosilicato amorfo sulfonado que contenía el 89% en peso de SiO<sub>2</sub> y óxido de hierro (III). El catalizador, calcinado durante 1 hora a 623 K en una corriente de nitrógeno a 573 K, tenía un intervalo de tamaño de grano de 0,5-1,5 mm. La carga de catalizador calculada por fracción de glicerol era de  $1,3 \text{ g}_{(\text{fase de glicerol})} \text{ g}_{(\text{catalizador})}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . La conversión global de glicerol fue del 100%, la conversión molar en acroleína fue del 35%, en alcohol alílico del 28% y en metanol del 7%. Estos valores se mantuvieron durante 4 horas de continuación del procedimiento. Se separaron los productos de reacción, es decir, acroleína y alcohol alílico aprovechándose de su diferencia en la temperatura de ebullición.

#### Ejemplo II.

Se llevó a cabo el procedimiento tal como se prevé en el ejemplo I, sólo que la temperatura del líquido de alto punto de ebullición, aceite mineral, en el que se evaporó la disolución de agua/glicerol fue de 623 K, con carga de catalizador de  $5,7 \text{ g}_{(\text{fase de glicerol})} \text{ g}_{(\text{catalizador})}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . La conversión total de glicerol fue del 87%, la conversión molar en acroleína fue del 28%, en alcohol alílico del 26% y en metanol del 8%.

#### Ejemplo III.

Se llevó a cabo el procedimiento tal como se prevé en el ejemplo I, sólo que el catalizador usado fue óxido de titanio (IV) sulfonado con un tamaño de grano de 0,5-1,5 mm y el gas portador fue helio. Carga de catalizador de  $5,7 \text{ g}_{(\text{fase de glicerol})} \text{ g}_{(\text{catalizador})}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . La conversión total de glicerol fue del 98%, la conversión molar en acroleína fue del 34%, en alcohol alílico del 12% y en metanol del 17%.

#### Ejemplo IV.

Se llevó a cabo el procedimiento tal como se prevé en el ejemplo I, sólo que el sustrato usado fue una fracción de glicerol procedente de la transesterificación de triglicéridos de ácidos grasos con metanol, que contenía el 63% en peso de glicerol, el 7% en peso de otros subproductos de transesterificación (principalmente, cloruro de potasio y jabones de potasio) y agua. La conversión total de glicerol fue del 100%, la conversión molar en acroleína fue del 30%, en alcohol alílico del 28% y en metanol del 10%.

#### Ejemplo V.

Se llevó a cabo el procedimiento tal como se prevé en el ejemplo I, sólo que la temperatura del lecho de catalizador fue de 533 K, la temperatura del líquido de alto punto de ebullición, aceite sintético basado en poli(alfa-olefinas), en el que se evaporó la fracción de glicerol, fue de 583 K. La conversión total de glicerol fue del 100%, la conversión molar en acroleína fue del 35%, en alcohol alílico del 31% y en metanol del 9%.

Ejemplo VI.

5 Se llevó a cabo el procedimiento tal como se prevé en el ejemplo I, sólo que el gas portador usado fue helio y el líquido de punto de ebullición, aceite sintético basado en poli(alfa-olefinas), en el que se evaporó la fracción de glicerol, se calentó adicionalmente durante la reacción con un campo de microondas hasta 603 K. La conversión total de glicerol fue del 100%, la conversión molar en acroleína fue del 35%, en alcohol alílico del 30% y en metanol del 8%.

10 Ejemplo VII.

Se llevó a cabo el procedimiento tal como se prevé en el ejemplo I, sólo que la carga de catalizador fue de 10,4 g<sub>(fase de glicerol)</sub> g<sub>(catalizador)</sub><sup>-1</sup> .h<sup>-1</sup>, y el caudal de la corriente de nitrógeno de 318 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. La conversión total de glicerol fue del 75%, la conversión molar en acroleína fue del 21%, en alcohol alílico del 18% y en metanol del 13%.

## REIVINDICACIONES

1. Método para procesar la fase de glicerol procedente de la transesterificación de triglicérols de ácidos grasos a una temperatura superior a 573 K en presencia de un catalizador ácido, caracterizado porque la fracción de glicerol en forma de una disolución acuosa que contiene más del 40% en peso de glicerol y hasta el 10% en peso de subproductos de transesterificación, se introduce en un líquido neutro de alto punto de ebullición calentado hasta una temperatura superior a 573 K e inferior a su temperatura de ebullición, poniéndose en contacto posteriormente los vapores que se desprenden que contienen glicerol con un catalizador ácido heterogéneo que tiene propiedades redox, a temperaturas de 520-640 K, con una carga de catalizador calculada con respecto a la fracción de glicerol mantenida inferior a  $50 \text{ g}_{(\text{fase de glicerol})} \text{ g}_{(\text{catalizador})}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , obteniéndose acroleína y alcohol alílico.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se usa una fracción de glicerol que contiene el 70-80% en peso de glicerol y posiblemente hasta el 5% en peso de subproductos de transesterificación.
3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido de alto punto de ebullición usado es aceite mineral o sintético o aceite de silicona.
4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la fracción de glicerol se introduce en el líquido de alto punto de ebullición calentado hasta 600-650 K.
5. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el contacto de los vapores que contienen glicerol y el catalizador ácido heterogéneo se lleva a cabo en una corriente gaseosa neutra.
6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el gas portador neutro usado es nitrógeno o helio.
7. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador ácido heterogéneo que tiene propiedades redox usado comprende una mezcla que contiene aluminosilicato amorfo sulfonado con el 89% en peso de  $\text{SiO}_2$  y óxido de hierro (III).
8. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador ácido heterogéneo que tiene propiedades redox usado comprende óxido de titanio (IV) sulfonado.
9. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento se lleva cabo a cargas de catalizador inferiores a  $10 \text{ g}_{(\text{fase de glicerol})} \text{ g}_{(\text{catalizador})}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .