

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 216**

51 Int. Cl.:

C07C 213/02 (2006.01)

C07C 215/08 (2006.01)

C07C 29/145 (2006.01)

C07C 45/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2007** **E 07795911 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2013** **EP 2024321**

54 Título: **Procesos para convertir glicerol en aminoalcoholes**

30 Prioridad:

07.06.2006 US 811704 P

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

29.04.2013

73 Titular/es:

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, OH 45202, US**

72 Inventor/es:

**ARREDONDO, VICTOR, MANUEL;
CORRIGAN, PATRICK, JOSEPH;
CEARLEY, ANGELLA, CHRISTINE;
BACK, DEBORAH, JEAN;
GIBSON, MICHAEL, STEVEN y
FAIRWEATHER, NEIL, THOMAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 402 216 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

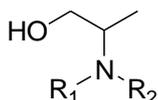
Procesos para convertir glicerol en aminoalcoholes.

Campo de la invención

- 5 Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren en general a procesos para producir aminoalcoholes a partir de glicerol.

Antecedentes de la invención

Algunos aminoalcoholes se pueden representar mediante la fórmula general:



- 10 Estos aminoalcoholes pueden ser materiales valiosos, ya que se pueden utilizar como disolventes, productos intermedios para fabricar agentes tensioactivos, inhibidores de la corrosión en fluidos para trabajo con metales, agentes neutralizantes en el lavado ácido durante los procesos de purificación de gas natural y gas de síntesis, y como coadyuvantes en la preparación de compuestos para usar en la industria farmacéutica.

- 15 En la actualidad, existen procesos para la preparación de aminoalcoholes. Estos procesos pueden implicar hacer reaccionar compuestos polihidroxilados, como etilenglicol, 1,2-dioles, 1,3-dioles, y poliglicoles, con compuestos de amina e hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo. Una preocupación con este tipo de procesos es que muestran conversiones y selectividades de bajas a moderadas. Este resultado indeseado procede del hecho de que las reacciones pueden producir complejas mezclas de productos que consisten en aminoalcoholes, diaminas y triaminas, poliaminas oligoméricas, aminas cíclicas (p. ej. pirrolidinas, piperidinas, y piperazinas), materiales de partida sin reaccionar y otros compuestos sin identificar. Se pueden encontrar ejemplos de estos catalizadores y procesos en US-6.376.713; US-6.057.442; US-5.288.911; US-4.123.462; US-4.151.204; y US-4.111.840.

- 25 Alternativamente, los aminoalcoholes se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de amina con 2-cloro-1-propanol (véase, por ejemplo, JP-01056652) o mediante reducción estequiométrica de los correspondientes derivados de aminoácidos y ésteres con una variedad de agentes reductores (A. Abiko y col., Tetrahedron Lett. 1992, 33, 5517; M.J. McKennon, y col., J. Org. Chem. 1993, 58, 3568, y referencias en dicho documento), y mediante hidrogenación catalítica de aminoácidos, por ejemplo según se recoge en US-5.536.879; US-5.731.479; y US-6.310.254. En los trabajos descritos por Miller, y col., (Organic Letters, 2003, 5(4), 527) sobre la conversión de alanina en productos deseados se resalta la importancia de realizar las hidrogenaciones a pH bajo de forma que el aminoácido esté en forma protonada en lugar de la forma de carboxilato. En general, la hidrogenación catalítica de los aminoácidos requiere una solución de pH bajo junto a una elevada carga de catalizador, tiempos de reacción prolongados, y una elevada presión de hidrógeno. Así, estos procesos son frecuentemente costosos ya que se requieren materias primas y reactivos adicionales caros. Algunos procesos describen la conversión de 2-ceto-1-alcanoles (1-hidroxi-2-cetonas) en 2-amino-1-alcoholes (véase US-3.448.153 y GB-1554176). Sin embargo, estos procesos no se inician con la transformación de materias primas baratas como el glicerol bruto.

- 35 Por tanto, sigue existiendo la necesidad de procesos para fabricar aminoalcoholes a partir de materias primas baratas, tales como el glicerol bruto, que también puedan reducir o eliminar la producción de cantidades sustanciales de subproductos no deseados.

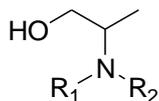
Sumario de la invención

- 40 Las realizaciones de la presente descripción se refieren en general a procesos para producir aminoalcoholes a partir de glicerol.

En una realización ilustrativa, el proceso de la presente descripción se refiere en general a hacer reaccionar glicerol con un catalizador metálico para obtener hidroxiacetona, hacer reaccionar la hidroxiacetona con un compuesto de amina para obtener un aducto; y reducir el aducto usando un agente reductor para obtener un producto de aminoalcohol.

- 45 En otra realización ilustrativa, los procesos de la presente descripción se refieren en general a hacer reaccionar glicerol con un catalizador metálico a una temperatura de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 300 °C para obtener hidroxiacetona, hacer reaccionar la hidroxiacetona con un compuesto de amina a una temperatura de aproximadamente -20 °C a aproximadamente 150 °C para obtener un aducto, y reducir el aducto usando un agente reductor a una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 250 °C para obtener un producto de aminoalcohol.

En otra realización ilustrativa, los procesos de la presente descripción se refieren en general a convertir glicerol en un aminoalcohol que tiene la fórmula:



5 comprendiendo el proceso hacer reaccionar glicerol con un catalizador metálico a una temperatura de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 300 °C para obtener hidroxiacetona, hacer reaccionar la hidroxiacetona con un compuesto de amina a una temperatura de aproximadamente -20 °C a aproximadamente 150 °C para obtener un aducto, y reducir el aducto con un agente reductor a una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 250 °C para obtener un producto de aminoalcohol en el que R₁ y R₂ son independientes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, hidroxialquilo C₁-C₂₀, arilo, alquil C₇-C₂₀ arilo, arilalquil C₇-C₂₀, y mezclas de los mismos, o R₁ y R₂ se unen al nitrógeno para formar un anillo heterocíclico que tiene de 5 a 7 átomos en el anillo.

Breve descripción de los dibujos

Se cree que la Descripción de la invención se entenderá mejor con referencia a los siguientes dibujos, en los que:

15 La Fig. 1 es un diagrama de flujo esquemático que representa una realización ilustrativa de un proceso en múltiples etapas de acuerdo con la presente descripción; y

La Fig. 2 es un diagrama de flujo esquemático que representa una realización ilustrativa de un proceso en una etapa de acuerdo con la presente descripción

Descripción detallada de la invención

A. Definiciones

20 En la presente memoria, “que comprende” significa los diferentes componentes, ingredientes, o etapas, que se pueden emplear conjuntamente al llevar a la práctica diferentes realizaciones de la presente descripción. Por tanto, la expresión “que comprende” abarca las expresiones más restrictivas “que esencialmente consiste en” y “que consiste en”.

25 En la presente memoria, “aducto” significa cualquier especie química formada mediante la combinación o condensación de dos o más sustancias, tales como hidroxiacetona y un compuesto de amina.

30 En la presente memoria, “glicerol bruto” se refiere a glicerol que puede contener impurezas, incluyendo aunque no de forma limitativa, agua, sales inorgánicas tales como cloruro, sulfato, fosfato, sales de acetato y otras, compuestos orgánicos, tales como ácidos grasos, ésteres grasos, monoglicéridos, diglicéridos, fosfolípidos, restos de proteína, metanol, ácidos, bases o combinaciones de cualquiera de los anteriores. Las impurezas pueden representar de aproximadamente 10% a aproximadamente 50% del glicerol bruto, en peso.

En la presente memoria, “componentes de la reacción” se refiere por lo general a las especies químicas que participan en una transformación química, por ejemplo aunque no de forma limitativa, disolventes, reactivos y catalizadores. Además, los “componentes de la reacción” pueden incluir un gas, líquido, o sólido o un componente de la reacción disuelto en un disolvente.

35 En la presente memoria, “agente reductor” se refiere a cualquier elemento, compuesto, o combinación de elementos y/o compuestos que reducen otra especie bien aumentando el contenido en hidrógeno o disminuyendo el contenido en oxígeno de la otra especie.

40 En la presente memoria, el término “RANEY[®]” cuando se usa junto a un catalizador metálico significa un catalizador que se ha tratado mediante un proceso que activa el catalizador, tal como haciendo reaccionar el catalizador con un segundo metal, como aluminio, y/o aumentando el área superficial del catalizador. Por ejemplo, un metal RANEY[®] es un catalizador sólido compuesto de granos finos de una aleación metal-aluminio, producida cuando un bloque de la aleación se trata con hidróxido sódico concentrado para activar el catalizador. El catalizador activado tiene una estructura porosa con una elevada área superficial. RANEY[®] es una marca registrada de W.R. Grace and Company, New York, New York. Otros catalizadores adecuados que se pueden usar en lugar del catalizador RANEY[®] incluyen catalizadores estructurales y/o catalizadores de esponja metálica.

45 En la presente memoria, el término “glicerol” se puede referir a cualquier glicerol bruto, tratado, o refinado como se describe en la presente memoria, salvo que el glicerol se haya designado específicamente como bruto, tratado, o refinado.

en la presente memoria, el término “glicerol refinado” significa glicerol que tiene una pureza de al menos aproximadamente 99% (es decir que contiene menos de aproximadamente 1% de impurezas, tales como las impurezas descritas en la presente memoria).

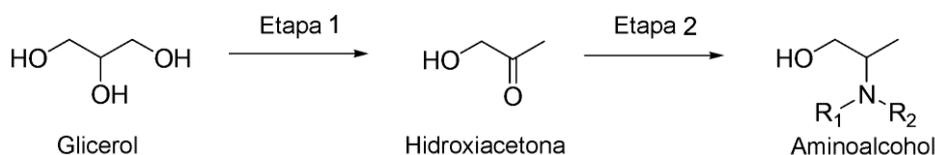
5 En la presente memoria, el término 'glicerol tratado' significa glicerol que se ha sometido a al menos un proceso de tratamiento de forma que el glicerol tratado comprende más de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% de impurezas, tales como las impurezas descritas en la presente memoria.

10 En la presente memoria, “tratar” significa retirar al menos una parte de las impurezas del glicerol bruto. “Tratar” se puede realizar por diferentes métodos incluyendo aunque no de forma limitativa, neutralización, precipitación, filtración, evaporación, depuración con vapor, intercambio de iones, adsorción, separación por membrana, tal como microfiltración, nanofiltración, ósmosis y ósmosis inversa, electrodesionización, y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

Todos los porcentajes son en peso salvo que se indique lo contrario.

B. Procesos

15 Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren en general a los procesos en dos etapas para producir aminoalcoholes a partir de glicerol. Más específicamente, las realizaciones en la presente memoria describen procesos en dos etapas para convertir catalíticamente glicerol en hidroxiacetona en una primera etapa, y la hidroxiacetona en un aminoalcohol en una segunda etapa, representada por el siguiente esquema:



20 Según otras realizaciones, el proceso puede ser un proceso en una etapa en el que la conversión de glicerol a hidroxiacetona y la conversión de la hidroxiacetona al aminoalcohol se puede producir en un único proceso de reacción, (un único recipiente o reactor simple). Las variaciones de estos procesos resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción.

25 Según varias realizaciones, los procesos en la presente memoria implican hacer reaccionar glicerol con un catalizador metálico para obtener hidroxiacetona. Según algunas realizaciones, el producto de hidroxiacetona puede también comprender otros componentes, tales como por ejemplo, cualquiera de glicerol, agua, propilenglicol sin reaccionar y otras impurezas. El glicerol aceptable para su uso en la presente invención puede ser un líquido bruto, tratado o glicerol refinado, o vapor de glicerol bruto, como se describe con mayor detalle en la presente memoria. En referencia a la Fig. 1 en su totalidad, el glicerol bruto (100) puede contener impurezas, incluyendo aunque no de forma limitativa, agua, sales inorgánicas tales como tales como cloruro, sulfato, fosfato, sales de acetato y otras, compuestos orgánicos, tales como ácidos grasos, ésteres grasos, monoglicéridos, diglicéridos, fosfolípidos, restos de proteína, metanol, ácidos, bases y combinaciones de cualquiera de los anteriores. En algunas realizaciones, del glicerol bruto, las impurezas pueden representar al menos aproximadamente 10% del glicerol bruto, y en realizaciones específicas de aproximadamente 10% a aproximadamente 50% del glicerol bruto, en peso. En otras realizaciones, el glicerol bruto puede comprender menos del 10% de impurezas, tal como de 1% a 10% de impurezas. El experto en la técnica entenderá que la cantidad de impurezas contenidas en el glicerol bruto puede variar según el método de producción y que en algunos procesos más eficaces, el glicerol bruto no tratado puede contener niveles menores de impurezas que el glicerol bruto procedente de otros procesos. La pureza del glicerol “bruto” usado en la reacción no deberá considerarse como una limitación de la presente memoria. Según algunas realizaciones, el glicerol bruto se puede obtener durante la producción de biodiesel, o a partir de la conversión de grasas/aceites de origen animal o vegetal mediante reacciones de saponificación, trans-esterificación o hidrólisis. Como se describe en la presente memoria, en algunos procesos convencionales, el glicerol bruto debe refinarse en primer lugar antes del uso para facilitar el control del proceso, maximizar los rendimientos del proceso, evitar el envenenamiento del catalizador, y/o reducir las impurezas en el producto final de la reacción. Puesto que estos procesos de refinado pueden ser costosos, en algunas realizaciones de los procesos de la presente memoria, puede ser más deseable utilizar el glicerol bruto directamente o con un procesamiento, tratamiento o purificación mínimos. Varias realizaciones descritas en la presente memoria pueden resolver este problema proporcionando procesos más económicos que permiten el uso de glicerol bruto sin refinado o tratamiento del glicerol.

50 Aunque las realizaciones de la presente descripción en general se centran en el uso de glicerol bruto, los procesos de la presente descripción no están limitados al uso del glicerol bruto. Por ejemplo, en otra realización, el glicerol bruto se puede tratar (102) opcionalmente antes de utilizarse en los procesos descritos en la presente memoria. Tratar el glicerol bruto puede ayudar a reducir la cantidad de impurezas presentes sin necesidad de refinar la totalidad del glicerol bruto. De esta formar, tratar el glicerol bruto puede dar como resultado un ahorro de costes significativo en comparación con el refinado. Tal como se usa en la presente memoria, el “tratamiento” del glicerol bruto se puede realizar por diferentes métodos incluyendo aunque no de forma limitativa, neutralización,

precipitación, filtración, evaporación, depuración con vapor, intercambio de iones, adsorción, separación por membrana, tal como microfiltración, nanofiltración, ósmosis y ósmosis inversa, electrodesionización, y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Los expertos en la técnica entenderán que el tratamiento del glicerol bruto se puede llevar a cabo por varios métodos definidos anteriormente, y que dichos tratamientos pueden variar dependiendo de las impurezas presentes. Independientemente del método de tratamiento que se emplee, el “glicerol tratado” resultante puede comprender de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de las impurezas anteriormente mencionadas. La reducción de las impurezas en el glicerol tratado puede ayudar a proporcionar mejores rendimientos de reacción en los procesos descritos en la presente memoria.

Según otras realizaciones, el glicerol refinado (104) con una pureza superior a aproximadamente 99% también puede ser aceptable para su uso en la presente invención. El glicerol se puede refinar según cualquier método de refinado conocido en la técnica. En varias realizaciones, el glicerol refinado, tratado o bruto puede estar puro o diluido con un solvente polar (p. ej. agua o un alcohol). Varias mezclas de glicerol refinado, tratado y/o bruto también pueden ser adecuadas para usar en varias realizaciones descritas en la presente memoria.

Alternativamente, según otras realizaciones, el glicerol bruto se puede vaporizar (106) antes de someter el glicerol a los procesos descritos en la presente memoria. Como las reacciones en fase vapor pueden ser más rápidas que las reacciones en fase líquida, puede desearse el vapor de glicerol de forma que la primera parte del proceso se pueda realizar en la fase de vapor, por ejemplo, para acelerar la velocidad de la reacción. La vaporización del glicerol se puede llevar a cabo usando cualquier vaporizador conocido por el experto en la técnica incluyendo, aunque no de forma limitativa, un tanque evaporador instantáneo o un evaporador de película rascada. El experto en la técnica reconocerá que las condiciones de temperatura y presión pueden variar según el equipo de vaporización utilizado. Una ventaja adicional de vaporizar el glicerol bruto es que la vaporización del glicerol puede reducir la cantidad de impurezas presentes en el glicerol bruto sin tener que refinar totalmente el glicerol. De esta forma, usar el vapor de glicerol puede ser más una opción más rentable que usar el glicerol refinado. En la presente memoria, el término “glicerol” debe incluir el glicerol bruto, tratado, o refinado, excepto en los casos en que se designa de forma específica como bruto, tratado o refinado.

También se puede proporcionar un catalizador metálico (108) para reaccionar con el glicerol para producir hidroxiacetona. Según diversas realizaciones, se puede usar en la presente memoria cualquier catalizador metálico que tenga sitios activos que comprendan uno o más elementos metálicos de transición. Por ejemplo, según algunas realizaciones, el catalizador metálico puede incluir, aunque no de forma limitativa, cobre, cromo, níquel, cinc, cobalto, manganeso, silicio, aluminio, sus óxidos y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Según una realización, el catalizador metálico puede ser un catalizador de cromito de cobre (también conocido en la técnica como catalizador de óxido de cobre-cromo) que puede comprender de aproximadamente 15% a aproximadamente 75% de óxido de cobre y de aproximadamente 20% a aproximadamente 75% de trióxido de cromo. Según otra realización el catalizador puede ser un catalizador de cobre “exento de cromo”, tal como un catalizador de cobre y cinc, o un catalizador de óxido de cobre. Los catalizadores de cobre exentos de cromo pueden tener actividad y selectividad comparables o superiores a los catalizadores convencionales de cromito de cobre para determinadas reacciones y eliminar los problemas ambientales asociados con la eliminación de los catalizadores que contienen cromo. En algunas realizaciones el catalizador de cinc y cobre exento de cromo puede comprender de aproximadamente 20% a aproximadamente 75% de óxido de cobre, de aproximadamente 20% a aproximadamente 60% de óxido de cinc, y de aproximadamente 20% a aproximadamente 70% de alúmina y en otra realización el catalizador de óxido de cobre exento de cromo puede comprender de aproximadamente 20% a aproximadamente 80% de óxido de cobre y de aproximadamente 25% a aproximadamente 70% de alúmina. De forma adicional, el catalizador metálico, por ejemplo, el catalizador de cromito de cobre el catalizador de cobre y cinc, puede contener pequeñas cantidades de estabilizantes, como el óxido de bario. En algunas realizaciones, el catalizador metálico también puede estimularse con uno o más óxidos metálicos incluyendo, aunque no de forma limitativa, magnesio, calcio, bario, manganeso, molibdeno o silicio, que pueden ayudar a convertir el catalizador metálico en más activo y/o más estable. Además, en algunas realizaciones, el catalizador metálico se puede usar reciente (es decir, la forma oxidada), o se puede reducir en una corriente de hidrógeno antes del uso. Según determinadas realizaciones, el uso de un catalizador reducido puede ser deseable por varias razones. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, el uso de un catalizador reducido puede producir hidroxiacetona más rápidamente y con menos impurezas y, en otras realizaciones, el uso de un catalizador reducido puede contribuir a una mayor duración del catalizador debido a la resistencia al envenenamiento y/o la degradación del catalizador.

Según algunas realizaciones, la reacción entre el glicerol y el catalizador metálico puede tener lugar en un primer reactor (110), opcionalmente en la presencia de un gas (112), en un modo de suspensión acuosa, o en un modo de lecho fijo. Se puede usar en la presente memoria cualquier reactor conocido por el experto en la técnica y puede incluir un reactor discontinuo, un reactor tanque agitado, un reactor semidiscontinuo, un reactor de flujo pistón, un reactor continuo, un reactor tanque agitado continuo, un reactor para suspensión acuosa, un reactor de lecho fijo, un reactor tubular, un reactor de columna, un reactor de lecho empaquetado, un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho con flujo descendente, un reactor de membrana, un reactor de placa y marco, un reactor de tipo Carberry (también denominado reactor de “Notre Dame”, véase J.J. Carberry, “Chemical and Catalytic Reaction Engineering,” Dover Publications, Inc. Mineola, NY, 1976, pág. 406, véase también la pág. 520 para una ilustración de varios tipos de reactor adecuados para usar en la presente descripción, cuya descripción se ha incorporado por

referencia en su totalidad en la presente memoria), un reactor de flujo pistón y una destilación reactiva, o diferentes combinaciones de cualquiera de los anteriores. Se entenderá que la forma en que el glicerol y el catalizador metálico se alimenten/agreguen al reactor puede variar dependiendo del equipo utilizado y la fase de cada componente de la reacción. Sin embargo, en aquellas realizaciones en las que se utilice vapor de glicerol, el experto en la técnica entenderá que puede ser más ventajoso tener el catalizador metálico ya colocado en el primer reactor antes de agregar el vapor de glicerol, ya que esto puede simplificar el proceso de poner en contacto el vapor de glicerol con el catalizador metálico.

Aunque la cantidad de catalizador metálico puede variar, en una realización, la cantidad puede ser de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 100%, y en otra realización de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5% en peso, relativo al glicerol, por ejemplo, en un reactor tipo suspensión acuosa. Para otros reactores, como para un reactor continuo, por ejemplo un reactor de lecho fijo (incluyendo reactores de lecho con flujo descendente), la carga del catalizador en el reactor puede variar y puede depender del diseño del reactor de lecho, como por ejemplo el volumen de lecho del reactor y/o el caudal de reactivo. El experto en la técnica reconocerá que la cantidad de catalizador metálico utilizada puede variar dependiendo del tipo de reactor utilizado y la velocidad deseada de la reacción. Por ejemplo, las reacciones rápidas pueden ser ventajosas porque generalmente permiten el uso de un equipo de reacción más compacto y pueden dar como resultado la formación de menos subproductos, mientras que las reacciones más lentas pueden ser ventajosas porque frecuentemente se pueden llevar a cabo usando menos catalizador, lo que puede conducir a costes operativos inferiores. En algunas realizaciones, cuando se desea una velocidad de reacción más rápida, la cantidad de catalizador metálico se puede incrementar.

Según algunas realizaciones, la reacción entre el glicerol con el catalizador metálico se pueden llevar a cabo con rociado de gas. Si se usa un gas (112), cualquier gas conocido por el experto en la técnica puede ser aceptable para su uso en la presente invención. Los ejemplos de gases que pueden ser útiles en algunas realizaciones de los presentes procesos pueden incluir los gases nobles (p. ej. helio o argón), nitrógeno, dióxido de carbono, vapor supercalentado y combinaciones de cualquiera de los anteriores. En algunas realizaciones, el gas puede comprender nitrógeno. Sin desear quedar limitado por teoría alguna, se cree que la inclusión de un gas, junto con la temperatura de reacción, puede ser ventajosa porque puede mejorar los rendimientos y selectividades de la reacción gracias a la reducción del tiempo de contacto entre el catalizador y el producto de hidroxiacetona ayudando continuamente en la retirada de la hidroxiacetona y agua de la mezcla de reacción en forma de vapor. Por ejemplo, a medida que se forma producto de hidroxiacetona en las condiciones de reacción y de temperatura, se puede vaporizar y el vapor de hidroxiacetona se puede extraer del reactor con la corriente de gas. A su vez, esto puede evitar que la hidroxiacetona reaccione adicionalmente con el catalizador metálico y genere subproductos indeseados.

Según una realización específica, el primer reactor (110) puede ser un reactor de lecho con flujo descendente. El reactor de lecho con flujo descendente puede comprender al menos una columna empaquetada, en donde la columna está empaquetada con el catalizador metálico. En algunas realizaciones, el reactor de lecho con flujo descendente puede comprender una pluralidad de columnas, tales como, por ejemplo de 2 a 10 columnas, dispuestas en serie o en paralelo. El experto en la técnica reconocerá que el número de columnas en el reactor de lecho con flujo descendente puede variar según el tiempo de reacción necesario, el caudal del proceso, y/o la altura, volumen total del lecho, o la carga de catalizador en la columna. En el reactor de lecho con flujo descendente para convertir glicerol a hidroxiacetona, la alimentación de glicerol líquido se introduce en el reactor a bajo caudal, de manera que se pueda formar una capa delgada de líquido sobre al menos una parte de la superficie de las partículas de catalizador metálico que se empaquetan en la columna. En algunas realizaciones, el espacio entre las partículas de catalizador se puede alimentar con el gas (112), de forma que el glicerol se convierte en el producto de hidroxiacetona (116), el producto de hidroxiacetona se volatiliza, y el vapor de hidroxiacetona se extrae del reactor mediante el gas.

Independientemente de la forma de introducir los diferentes componentes de la reacción, una vez dentro del primer reactor, el glicerol y el catalizador metálico pueden reaccionar en presencia del gas si se ha incluido, para producir un producto de hidroxiacetona que, además de la hidroxiacetona, puede comprender cualquier glicerol, agua, propilenglicol y otras impurezas que no hayan reaccionado. Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que la hidroxiacetona se puede formar mediante una combinación de reacciones de deshidrogenación y deshidratación. Más específicamente, el primer lugar el glicerol se puede deshidrogenar a gliceraldehído en equilibrio con su tautómero enólico. El grupo hidroxilo primario de este tautómero enólico puede interactuar a continuación con el sitio ácido presente en el óxido de cromo, catalizando de esta forma la pérdida de agua (deshidratación) con reordenación simultánea del doble enlace para dar la hidroxiacetona. Alternativamente, un grupo hidroxilo primario del glicerol puede interactuar fuertemente con un sitio ácido del catalizador para facilitar la pérdida de agua y proporcionar hidroxiacetona a través de su tautómero enólico.

A la vista de lo anterior, se entenderá que las condiciones de reacción pueden variar dependiendo de los componentes de reacción concretos (es decir glicerol, catalizador metálico y gas, si está presente), y del tipo de reactor seleccionado. En algunas realizaciones, la reacción entre el glicerol y el catalizador metálico se puede llevar a cabo en el primer reactor a una temperatura de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 300 °C, y en otra realización de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 240 °C. Según algunas realizaciones, la reacción entre

el glicerol y el catalizador metálico se puede llevar a cabo a una presión de aproximadamente la presión atmosférica, aunque se pueden usar en la presente memoria presiones superiores e inferiores a la presión atmosférica, por ejemplo, se pueden usar en una realización presiones de aproximadamente 0,01 MPa a aproximadamente 6 MPa (de aproximadamente 0,1 bar a aproximadamente 60 bar) y, en otra realización, se pueden utilizar presiones de aproximadamente 0,01 MPa a aproximadamente 1 MPa (de aproximadamente 0,1 bar a aproximadamente 10 bar). De forma similar, el tiempo necesario para llevar a cabo la reacción puede variar dependiendo de los componentes de la reacción utilizados, por ejemplo, en una realización la reacción se puede llevar a cabo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, medido por el tiempo de residencia en el reactor, por ejemplo si el glicerol está en la fase líquida. En otras realizaciones cuando el glicerol está en fase vapor, el tiempo de reacción puede ser de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. Los expertos en la técnica sabrán cómo seleccionar los parámetros correctos del proceso en función de factores como los componentes de reacción, fase de los reactivos, y equipo usado.

Una vez tiene lugar la reacción entre el glicerol y el catalizador metálico, se puede obtener un producto de hidroxiacetona (116), así como una corriente recirculada (118). En la presente memoria, "producto de hidroxiacetona" significa la composición o composiciones resultante(s) de, o que queda(n) después de hacer reaccionar el glicerol y el catalizador metálico y, opcionalmente en la presencia de un gas inerte, en el primer reactor. Aunque no se debería limitar a esto, el producto de hidroxiacetona estará por lo general en la fase vapor (que, en algunas realizaciones, se puede condensar antes de la siguiente etapa de proceso). Además de la hidroxiacetona, el producto de hidroxiacetona puede comprender cualquier glicerol sin reaccionar, propilenglicol, agua, impurezas y combinaciones de cualquiera de los anteriores. El producto de hidroxiacetona puede comprender también cualquier gas (112) si se utiliza en la reacción.

La corriente recirculada (118) puede por lo general estar en la fase líquida y puede comprender el catalizador metálico, el glicerol sin reaccionar, así como cualquier impureza de elevado punto de ebullición. En una realización, la corriente recirculada (118) se puede recircular al primer reactor (110) para su reutilización. En otra realización, el catalizador metálico de la corriente recirculada (118) puede separarse parcial o totalmente (120) y el glicerol (122) sin reaccionar remanente (y cualquier impureza presente) se puede recircular al primer reactor (110). El catalizador metálico puede regenerarse (124) a continuación, ya que puede perder parte de su actividad a lo largo del tiempo, antes de recircularse (126) al primer reactor para su reutilización. Opcionalmente, el catalizador (126) metálico recirculado, regenerado o no, se puede mezclar con catalizador metálico nuevo (108) y/glicerol (122) sin reaccionar que se ha vuelto a llevar al primer reactor (110) para sustituir al menos una parte de los componentes de reacción usados/extraídos.

De manera similar, cuando se manipula el producto de hidroxiacetona (116), el gas (si se usa) se puede separar opcionalmente (128) del producto (130) de hidroxiacetona remanente y volverse a recircular al primer reactor (110) para su reutilización. El producto (130) de hidroxiacetona remanente, que se ha mencionado anteriormente, puede incluir hidroxiacetona y, en algunas realizaciones, cualquier glicerol, agua, propilenglicol e impurezas sin reaccionar tal como 1,3-dimetanol-p-dioxano y (2,4-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)metanol que se pueden separar si se desea (132) para aislar la hidroxiacetona (134) del glicerol sin reaccionar (136), agua (138), propilenglicol (140) e impurezas (142). El agua y las impurezas por lo general se pueden descartar o recircular, mientras que el propilenglicol se puede recoger para usar en otras aplicaciones y el glicerol sin reaccionar se puede recircular para utilizar como componente de reacción, mientras que la hidroxiacetona (134) se puede llevar a un segundo reactor (146) para procesamiento adicional.

Más específicamente, la hidroxiacetona (134) y un compuesto (144) de amina pueden reaccionar en un segundo reactor (146) para obtener un aducto (148). El compuesto (144) de amina puede seleccionarse del grupo que consiste en amoniaco, hidróxido amónico, hidroxilamina, aminas primarias, amina secundaria, alcanolamina y combinaciones de las mismas. En una realización, el compuesto de amina puede ser amoniaco, mientras que en otra realización, el compuesto de amina puede ser hidróxido amónico. En otra realización, el compuesto de amina puede ser hidroxilamina. Un experto en la técnica, basándose en la descripción en la presente memoria, entenderá que la selección del compuesto de amina adecuado dependerá de la estructura del producto de aminoalcohol deseado. Por ejemplo, En algunas realizaciones si se desea un producto de aminoalcohol primario, se seleccionaría un compuesto de amina como amoniaco (gaseoso o líquido) o hidróxido amónico, mientras que un producto de aminoalcohol secundario o un producto de aminoalcohol terciario utilizaría un compuesto de amina primaria o secundaria, respectivamente.

En algunas realizaciones, hacer reaccionar opcionalmente la hidroxiacetona con el compuesto de amina para obtener aducto puede también comprender opcionalmente añadir un catalizador ácido a la hidroxiacetona y al compuesto de amina. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la tasa de la reacción entre la hidroxiacetona y el compuesto de amina puede aumentar por la adición de un catalizador ácido tal como, por ejemplo, un ácido de Brønsted-Lowry, un ácido de Lewis, o combinaciones de cualquiera de los mismos. Los expertos en la técnica sabrán cómo seleccionar un catalizador ácido, tal como un catalizador ácido sólido, basándose en factores como el equipo y los parámetros de coste. Algunos catalizadores ácidos sólidos ilustrativos aceptables para su uso en la presente invención pueden incluir óxidos metálicos u óxidos metálicos mixtos de los elementos Zr, Ti, Mo, W, Fe, B, Al y Si; zeolitas, sales amónicas o metálicas de ácidos minerales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, o de ácidos orgánicos como ácido fórmico, ácido acético y ácido sulfónico; resinas de

intercambio iónico de poliestireno sulfonado reticulado, tal como AMBERLYST™ (Rohm & Haas, EE. UU., PA), una resina ácido poliperfluorosulfónico como NAFION® (Dupont, EE. UU.), con o sin nanocomposición de sílice; kieselguhr, alúmina, titanita o arcillas impregnadas con un ácido fuerte. Sin pretender quedar limitado por ningún mecanismo concreto, se cree que el catalizador ácido puede activar el carbonilo de la hidroxiacetona para el ataque nucleofílico por el compuesto de amina. El catalizador ácido se puede agregar a la hidroxiacetona antes de, junto con, o tras la adición del compuesto de amina. En otra realización, una mezcla de la hidroxiacetona y el compuesto de amina se pueden hacer pasar sobre o a través de una resina ácida. En otras realizaciones, la catálisis ácida puede no ser necesaria ya que el compuesto de amina puede reaccionar directamente con la hidroxiacetona para producir el aducto.

El segundo reactor (146) puede ser cualquier reactor conocido por el experto en la técnica incluyendo, aunque no de forma limitativa, un reactor discontinuo, un reactor tanque agitado, un reactor semidiscontinuo, un reactor continuo, un reactor tanque agitado continuo, un reactor para suspensión acuosa, un reactor de lecho fijo, un reactor tubular, un reactor de columna, un reactor de lecho empaquetado, un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho con flujo descendente, un reactor de membrana, un reactor de placa y marco, un reactor de tipo Carberry, un reactor de flujo pistón y una destilación reactiva, o diferentes combinaciones de cualquiera de los anteriores. Se entenderá que la forma en que la hidroxiacetona y el compuesto de amina se alimenten/agreguen al reactor puede variar dependiendo del equipo utilizado y la fase de cada componente de la reacción.

En una realización, el segundo reactor (146) es un reactor de lecho con flujo descendente. El reactor de lecho con flujo descendente puede comprender al menos una columna empaquetada, en donde la columna está empaquetada con el catalizador de hidrogenación. En algunas realizaciones, el reactor de lecho con flujo descendente puede comprender una pluralidad de columnas empaquetadas con el catalizador de hidrogenación tales como, por ejemplo de 2 a 10 columnas, dispuestas en serie o en paralelo. El experto en la técnica reconocerá que el número de columnas en el reactor de lecho con flujo descendente puede variar según el tiempo de reacción necesario, el caudal del proceso, y/o la altura, volumen total de lecho o carga de catalizador de la columna.

La reacción entre la hidroxiacetona y el compuesto de amina puede llevarse por lo general a cabo a una temperatura de aproximadamente -20 °C a aproximadamente 150 °C, y en una realización de aproximadamente -10 °C a aproximadamente 30 °C. En algunas realizaciones, la reacción entre la hidroxiacetona y el compuesto de amina se puede producir a presiones de aproximadamente 0,1 MPa a aproximadamente 20 MPa (de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 200 bar), y en una realización de aproximadamente 0,1 MPa a aproximadamente 10 MPa (de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 100 bar). El compuesto de amina puede estar en exceso, estando la relación molar del compuesto de amina a la hidroxiacetona de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1, y en una realización de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 4:1. La reacción se puede llevar a cabo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 3 horas y en una realización de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 90 minutos. El experto en la técnica sabrá cómo variar el tiempo de reacción dependiendo de las condiciones de reacción y el equipo usado.

Como se ha descrito anteriormente, la reacción entre la hidroxiacetona y el compuesto de amina puede dar como resultado la formación de un aducto (148). En la presente memoria, “aducto” se refiere a cualquier especie química formada por combinación o condensación de dos o más sustancias. En la actualidad, las dos sustancias pueden ser hidroxiacetona (134) y un compuesto de amina (144).

El aducto resultante (148) se puede añadir a continuación a un tercer reactor (150) junto con un agente reductor (152) para producir un producto (154) de aminoalcohol. La reacción de un compuesto que contiene carbonilo con una amina para formar un aducto que se reduce posteriormente se conoce como aminación reductora. La aminación reductora de compuestos que contienen aldehído o cetona se puede realizar en varias etapas y con diferentes mecanismos dependiendo de la estructura de los reactivos y de las condiciones de reacción. Véase Maschmeyer, T., y col., *Adv. Synth. Catal.* N.º 10, 344, 1037-1057 (2002), cuya descripción se incorpora en su totalidad como referencia en la presente memoria. Durante la aminación reductora de la hidroxiacetona, la reacción entre la hidroxiacetona y el compuesto de amina da como resultado la formación del aducto (148). En una realización, la hidroxiacetona se puede añadir gradualmente al compuesto de amina para mantener bajas concentraciones de hidroxiacetona en la mezcla de reacción, que tras reducción, podría generar propilenglicol disminuyendo de esta forma el rendimiento del aminoalcohol deseado. También, el experto en la técnica reconocerá que la aminación reductora se puede llevar a cabo opcionalmente en un solo reactor añadiendo la hidroxiacetona, el compuesto de amina, y el agente reductor (como un catalizador de hidrogenación e hidrógeno) en el mismo reactor, por ejemplo, bien en el segundo reactor o en el tercer reactor. En algunas realizaciones, el agente reductor puede ser cualquier agente reductor conocido en la técnica. Por ejemplo, las reacciones de reducción adecuadas incluyen la hidrogenación con hidrógeno gaseoso y un catalizador de hidrogenación, la reducción con una fuente de hidruro (tales como, aunque no de forma limitativa, borohidruro de sodio, aciloxiborohidruros, triacetoxiborohidruro, cianoborohidruros, y similares), metales reductores en disolución y amalgama aluminio-mercurio. En algunas realizaciones, el agente reductor (152) puede comprender hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador de hidrogenación, como un catalizador metálico para hidrogenación, seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, níquel RANEY®, cobalto RANEY®, níquel RANEY® o cobalto RANEY® dopado con otros metales de transición, óxido de níquel, cobre, paladio, platino, rodio, rutenio, cromo, iridio, renio, molibdeno, hierro, manganeso, titanio, circonio, magnesio, óxidos de los mismos y combinaciones de cualquiera de los anteriores. En realizaciones

específicas, el catalizador de hidrogenación puede ser níquel RANEY[®], cobalto RANEY[®], o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el catalizador de hidrogenación puede estar soportado sobre un material seleccionado del grupo que consiste en alúmina, titanita, zirconita, carbón activo, cromita, sílice, zeolitas y combinaciones de cualquiera de los mismos. El catalizador de hidrogenación puede ser soluble o insoluble, y se puede disolver en la mezcla de reacción o ubicarse en el interior del tercer reactor (150) en forma de suspensión acuosa o lecho empaquetado. Aunque la cantidad del catalizador de hidrogenación utilizado en algunas realizaciones puede variar de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 100% de catalizador usado, y en otra realización se puede usar de aproximadamente 1% a aproximadamente 20% de catalizador en peso de base seca relativa al aducto, por ejemplo, en un reactor de tipo suspensión acuosa. Para otros reactores, como para un reactor continuo, por ejemplo un reactor de lecho fijo (incluyendo reactores de lecho con flujo descendente), la carga del catalizador en el reactor puede variar y puede depender del diseño del reactor de lecho, como por ejemplo el volumen de lecho del reactor y/o el caudal de reactivo.

Según varias realizaciones, las condiciones de reacción en las que el aducto se puede reducir con el agente reductor pueden variar. En algunas realizaciones en las que el agente reductor (152) comprende hidrógeno y el catalizador de hidrogenación, el hidrógeno puede estar a una presión parcial de aproximadamente 0,1 MPa a aproximadamente 35 MPa (de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 350 bar), y en otras realizaciones el hidrógeno puede estar a la presión parcial de aproximadamente 1 MPa a aproximadamente 15 MPa (de aproximadamente 10 bar a aproximadamente 150 bar). Según algunas realizaciones, la reducción se puede llevar a cabo a una temperatura que oscila de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 250 °C y en otras realizaciones de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 85 °C. El tiempo de reacción también puede variar dependiendo del agente reductor y/o de las condiciones de reacción. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la reducción del aducto puede tardar de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, y en otras realizaciones de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 6 horas.

Según varias realizaciones, el tercer reactor se selecciona del grupo que consiste en un reactor discontinuo, un reactor tanque agitado, un reactor semidiscontinuo, un reactor continuo, un reactor tanque agitado continuo, un reactor para suspensión acuosa, un reactor de lecho fijo, un reactor tubular, un reactor de columna, un reactor de lecho empaquetado, un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho con flujo descendente, un reactor de membrana, un reactor de tipo Carberry, un reactor de placa y marco, un reactor de flujo pistón y una destilación reactiva, o diferentes combinaciones de cualquiera de los anteriores. Se entenderá que la forma en la que el aducto y el agente reductor (tal como el hidrógeno gaseoso y el catalizador de hidrogenación) se alimenten/agreguen al reactor puede variar dependiendo del equipo utilizado y la fase de cada componente de la reacción.

En una realización, el tercer reactor es un reactor de lecho con flujo descendente. Como se describe en la presente memoria, en el reactor de lecho con flujo descendente la corriente de alimentación (como la corriente de alimentación de aducto) se introduce en la columna a bajo caudal de manera que se forme una capa delgada de líquido sobre al menos una parte de la superficie de las partículas de catalizador de hidrogenación (o del catalizador de hidrogenación en la superficie del material de soporte). Cuando el proceso de reducción es un proceso de hidrogenación, el espacio entre partículas puede llenarse con el hidrógeno gaseoso. Sin pretender quedar limitado por ningún mecanismo concreto, se cree que la distancia que las moléculas de hidrógeno deben recorrer desde la fase gaseosa hasta la superficie del catalizador es a través de la capa delgada de líquido, dando como resultado una transferencia de materia eficaz y un aumento de la tasa de reacción en comparación con otras configuraciones del reactor. El reactor de lecho con flujo descendente puede comprender al menos una columna empaquetada, en donde la columna está empaquetada con el catalizador de hidrogenación. En algunas realizaciones, el reactor de lecho con flujo descendente puede comprender una pluralidad de columnas empaquetadas con el catalizador de hidrogenación tales como, por ejemplo de 2 a 10 columnas, dispuestas en serie o en paralelo. El experto en la técnica reconocerá que el número de columnas en el reactor de lecho con flujo descendente puede variar según el tiempo de reacción necesario, el caudal del proceso, y/o la altura, volumen total de lecho o carga de catalizador de la columna.

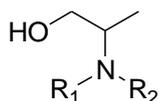
El producto (154) de aminoalcohol puede, además de comprender el aminoalcohol, comprender también cualquier aducto sin reaccionar, amina sin reaccionar, agente reductor, impurezas, agua y propilenglicol. Como en las reacciones anteriores, las condiciones de reacción en las que el aducto se puede reducir con el agente reductor pueden variar.

Una vez se ha obtenido el producto de aminoalcohol, los diferentes componentes del producto de aminoalcohol, así como el agente reductor, se pueden separar opcionalmente adicionalmente entre sí en uno o más procesos de separación usando métodos adecuados conocidos por el experto en la técnica. Por ejemplo, el agente reductor se puede separar opcionalmente (156) del producto de aminoalcohol y recircularse (158) al tercer reactor (150) para su reutilización. Si el agente reductor comprende hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación, el hidrógeno se puede separar además del catalizador de hidrogenación, y ambos se pueden recircular para su reutilización en procesos posteriores (no mostrados).

Análogamente, el producto de aminoalcohol se puede separar (160) para obtener los productos individuales (es decir aducto sin reaccionar (162), amina sin reaccionar (166), impurezas (168), agua (170), y propilenglicol (172)). Por ejemplo, se pueden recircular corrientes de aducto (162) sin reaccionar, y amina (166) sin reaccionar para su

reutilización para ahorrar costes de materia prima. El agua (170), las impurezas (168), y el propilenglicol (172) se pueden considerar subproductos de la reacción y, de este modo, se pueden separar y retirar del resto de productos de reacción y bien procesarse para uso adicional en otra aplicación (propilenglicol), recircularse o eliminarse (agua e impurezas). El proceso (160) de separación puede incluir cualquier proceso de separación conocido en la técnica, tal como, aunque no de forma limitativa, destilación instantánea, destilación fraccionada, cromatografía, extracción, paso a través de una resina ácida, y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Finalmente, el aminoalcohol (174) se puede recoger como el producto deseado para usar en una variedad de aplicaciones, como por ejemplo, como disolventes, productos intermedios para fabricar agentes tensioactivos, inhibidores de la corrosión en fluidos para el trabajo de metales, agentes neutralizantes para el lavado ácido en los procesos de la purificación del gas natural o el gas de síntesis, y como coadyuvante en la preparación de compuestos para la industria farmacéutica. Como entenderán los expertos en la técnica, los procesos de separación específicos utilizados y el grado de separación pueden depender de la pureza deseada de los productos de reacción.

El aminoalcohol deseado puede ser 2-amino-1-propanol. En algunas realizaciones, el producto de aminoalcohol puede ser un 2-amino-1-propanol que tenga la siguiente fórmula general:



en la que R_1 y R_2 son independientes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilo C_1 - C_{20} de cadena lineal o cadena ramificada tal como metilo, etilo, n-proilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, t-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etil hexilo, n-decilo, n-dodecilo, 2-butiloctilo, n-tridecilo, n-tetradecilo), cicloalquilo C_3 - C_{20} (por ejemplo cicloalquilo C_3 - C_8 tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, y ciclooctilo), hidroxialquilo C_1 - C_{20} (tal como 2-hidroxietilo, 2-hidroxi-n-propilo, 3-hidroxi-n-propilo, 1-hidroxi-metil-etilo), arilo (como fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, y 9-antrilo), alquil C_7 - C_{20} -arilo (como 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 2-etilfenilo, 3-etilfenilo, 4-etilfenilo, 2-n-propilfenilo, 3-n-propilfenilo, 4-n-propilfenilo), arilalquilo C_7 - C_{20} (como bencilo, 1-fenetilo, 2-fenetilo, 1-fenilpropilo, 2-fenilpropilo, 3-fenilpropilo, 1-fenilbutilo, 2-fenilbutilo, 3-fenilbutilo, 4-fenilbutilo) y mezclas de cualquiera de los anteriores. En otras realizaciones, R_1 y R_2 pueden unirse entre sí para formar un anillo heterocíclico que tiene de 5 a 7 átomos en el anillo incluyendo el átomo de nitrógeno. A la vista de los procesos descritos en la presente memoria, el experto en la técnica entenderá que son posibles otras estructuras para los grupos R_1 y R_2 dependiendo de la estructura del compuesto de amina usado en la etapa opcional de los procesos y quedarán incluidos en el ámbito de la presente descripción como se ha definido en las reivindicaciones.

A la vista de lo anterior, se entenderá que las realizaciones de los presentes procesos se pueden llevar a cabo en forma discontinua, semicontinua o continua.

Aunque algunas realizaciones de la presente descripción se pueden describir con un proceso en dos etapas, el experto en la técnica apreciará que se puede conseguir el mismo resultado mediante un proceso en una etapa. Volviendo a la Fig. 2, en donde el glicerol (200) y la corriente (212) de gas se alimentan al reactor (210). Estas dos corrientes pueden pasar por el evaporador (206) opcionalmente antes de alimentar al reactor (210). El evaporador (206) puede eliminar los compuestos (218) no volátiles de la alimentación de glicerol. El compuesto (244) de amina se alimenta bien directamente al reactor (210) o se mezcla con el resto de los reactivos (200, 212) antes de entrar al reactor (210). La reacción entre el glicerol y la hidroxiacetona para dar el aminoalcohol tiene lugar en el reactor (210). La mezcla de producto bruto se alimenta a un condensador (260) en el que la mezcla de producto (274) deseada se separa de los gases sin reaccionar y resto de subproductos (272). Las corrientes de alimentación (200, 212, y 244) son idénticas a las descritas anteriormente para el proceso en dos etapas de la Fig. 1. En algunas realizaciones, si el compuesto de amina es un gas, como el amoniaco gaseoso, el compuesto de amina puede servir para los fines del gas (212). En otras realizaciones en las que el agente reductor (252) es hidrógeno y hay un catalizador de hidrogenación, el hidrógeno gaseoso puede servir para los fines del gas (212). En otras realizaciones, el gas (212) puede ser una mezcla de gases, incluyendo una amina gaseosa y/o hidrógeno. Análogamente, el equipo utilizado (206, 210 y 260) puede ser cualquiera de los evaporadores, reactores y condensadores descritos en la presente memoria. En algunas realizaciones, el reactor puede ser un reactor de lecho fijo, tal como un reactor de lecho con flujo descendente, como se describe en la presente memoria. En alguna realización, el reactor de lecho fijo puede contener o estar empaquetado con una mezcla del catalizador metálico y el catalizador de hidrogenación (como se describe en la presente memoria). En otras realizaciones, el catalizador metálico y el catalizador de hidrogenación pueden ser el mismo.

Los siguientes ejemplos representativos se han incluido a título ilustrativo y no de limitación.

EjemplosEjemplo 1

Aproximadamente 300 g de glicerol refinado (Superol Brand, P&G Chemicals, EE. UU.) y aproximadamente 8,5 g de catalizador de cromito de cobre (CU-1886P, Engelhard, EE. UU.) se pesaron y transfirieron a un matraz de reacción de 500 ml equipado con agitador mecánico, termopar, trampa/condensador Dean Stark, y entrada de gas. El material de vidrio se ensambló de forma que la hidroxiacetona volátil se eliminaba del reactor a medida que se formaba (es decir purga de N₂) y de forma que se pueden tomar muestras en función del tiempo para un análisis posterior. Los componentes de la reacción se calentaron hasta aproximadamente 230 °C con agitación constante a aproximadamente presión atmosférica. Las muestras del producto de hidroxiacetona resultante se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 6890N usando una columna de película SPB-1701 con 30 m x 25 mm de DI x 0,25 mm (Supelco). Se usaron patrones de propilenglicol e hidroxiacetona como patrones de referencia. Las muestras también se analizaron para determinar el contenido de agua usando un autovalorador V-200 AquaStar Karl Fisher (EMScience) (recientemente calibrado frente al agua). Se obtuvieron aproximadamente 238,6 g de producto de hidroxiacetona, que contenía aproximadamente 65,9% de hidroxiacetona y aproximadamente 21,7% de agua. La separación se llevó a cabo usando destilación fraccionada al vacío para dar aproximadamente 155 g de hidroxiacetona del 90%. Se introdujeron aproximadamente 43 g de la hidroxiacetona en un matraz y se enfriaron hasta aproximadamente 0 °C. Aproximadamente 120 ml de hidróxido amónico acuoso al 30% se añadieron gota a gota a la hidroxiacetona con agitación, mientras la temperatura de reacción se mantenía por debajo de aproximadamente 10 °C. La mezcla se agitó durante aproximadamente 60-90 minutos y el progreso de la reacción se evaluó mediante cromatografía de gases. El aducto resultante se introdujo en un reactor Parr de 300 ml junto con aproximadamente 5 g de un catalizador de níquel (Actimet M, Engelhard, EE. UU.). El reactor se purgó con hidrógeno gaseoso, se presurizó hasta aproximadamente 7,58 MPa (1100 psig) y se calentó hasta aproximadamente 85 °C. El progreso de la reacción se evaluó en diferentes puntos temporales mediante un cromatógrafo de gases Agilent 6890N usando una columna de película SPB-1701 con 30 m x 25 mm de DI x 0,25 mm (Supelco). Se usaron patrones de propilenglicol, hidroxiacetona, y 2-amino-1-propanol a fines de referencia. El reactor se enfrió a temperatura ambiente y el catalizador de níquel se separó por filtración para dar aproximadamente 71,5% de 2-amino-1-propanol.

Ejemplo 2

Aproximadamente 375 g de glicerol tratado (96% de glicerol, P&G Chemicals, EE. UU.) y aproximadamente 11,25 g de catalizador de cromito de cobre (CU-1886P, Engelhard, EE. UU.) se pesaron y transfirieron a un matraz de reacción de 500 ml equipado con agitador mecánico, termopar, trampa/condensador Dean Stark, y entrada de gas. El material de vidrio se ensambló de forma que la hidroxiacetona volátil se eliminaba del reactor a medida que se formaba (es decir purga de gas N₂). Los componentes de la reacción se calentaron hasta aproximadamente 230 °C con agitación constante a aproximadamente presión atmosférica. Las muestras del producto de hidroxiacetona resultante se recogieron y analizaron como se describe en el Ejemplo 1. Aproximadamente se obtuvieron 274,9 g del producto de hidroxiacetona (que contiene aproximadamente 63,7% de hidroxiacetona) y se separaron por destilación. Se introdujeron aproximadamente 43 g de la hidroxiacetona resultante en un matraz a la temperatura de aproximadamente 10 °C. Aproximadamente 120 ml de hidróxido amónico acuoso al 30% se añadieron gota a gota con agitación, mientras que la temperatura de reacción se mantenía a aproximadamente 10 °C. La mezcla se agitó durante aproximadamente 60-90 minutos y el progreso de la reacción se evaluó mediante cromatografía de gases. El aducto resultante se introdujo a continuación en un reactor Parr de 300 ml junto con aproximadamente 10 g de un catalizador de níquel (Actimet M, Engelhard, EE. UU.). El reactor se purgó con hidrógeno gaseoso, se presurizó a aproximadamente 7,58 MPa (1100 psig) y se calentó a aproximadamente 85 °C. El progreso de la reacción se evaluó mediante cromatografía de gases como se describe en el Ejemplo 1. El reactor se enfrió hasta aproximadamente temperatura ambiente y el catalizador de níquel se separó del producto de aminoalcohol mediante filtración para dar aproximadamente un 84,6% de 2-amino-1-propanol.

Ejemplo 3

Aproximadamente 88 g de glicerol bruto (88,7% de glicerol, Twin Rivers Technologies, EE. UU.) se introdujeron en un matraz de reacción de 500 ml equipado con agitador mecánico, termopar, trampa/condensador Dean Stark, y entrada de gas. Aproximadamente 9 g de catalizador de cromito de cobre (CU-1886P, Engelhard, EE. UU.) se añadieron al reactor. El material de vidrio se ensambló de forma que la hidroxiacetona volátil se eliminaba del reactor a medida que se formaba (es decir purga de gas N₂). Las muestras del producto de hidroxiacetona resultante se recogieron y analizaron como se describe en el Ejemplo 1. Se obtuvieron aproximadamente 207,9 g del producto de hidroxiacetona (que contiene aproximadamente 49,8% de hidroxiacetona). Aproximadamente 50 g del producto de hidroxiacetona se introdujeron a continuación en un matraz y se añadieron gota a gota aproximadamente 61 ml de hidróxido amónico acuoso al 30% con agitación a aproximadamente temperatura ambiente. La mezcla se agitó durante aproximadamente 90 minutos y el progreso de la reacción se evaluó mediante cromatografía de gases. El aducto resultante se introdujo en un reactor Parr de 300 ml junto con aproximadamente 6 g de un catalizador de níquel (Actimet M, Engelhard, EE. UU.). El reactor se purgó con hidrógeno gaseoso, se presurizó a aproximadamente 7,58 MPa (1100 psig) y se calentó a una temperatura de aproximadamente 85 °C. El progreso de la reacción se evaluó mediante cromatografía de gases como se describe en el Ejemplo 1. El reactor se enfrió hasta

temperatura ambiente y el catalizador de níquel se separó del producto de aminoalcohol resultante mediante filtración para dar aproximadamente un 83,5% de 2-amino-1-propanol.

Ejemplo 4

5 Aproximadamente 299 g de glicerol refinado (Superol Brand, P&G Chemicals, EE. UU.) y aproximadamente 8,5 g de catalizador de cromito de cobre (CU1955P-, Engelhard, EE. UU.) se pesaron y transfirieron un matraz de reacción de 500 ml. El matraz de reacción estaba equipado con agitador mecánico, termopar, trampa/condensador Dean Stark, y entrada de gas. El material de vidrio se ensambló de forma que la hidroxiacetona volátil se eliminaba del reactor a medida que se formaba (es decir, se usó purga con N₂ gaseoso). Las muestras del producto de hidroxiacetona resultante se recogieron y analizaron como se describe en el Ejemplo 1. Se obtuvieron aproximadamente 235 g del producto de hidroxiacetona y se determinó que contenía aproximadamente 59,4% de hidroxiacetona. El producto de hidroxiacetona se separó por destilación fraccionada al vacío para dar aproximadamente 150 g de hidroxiacetona del 90%, de los que aproximadamente 95 g se introdujeron en un matraz. Se burbujeó lentamente amoniaco gaseoso (Mattheson Tri Gas, EE. UU.) a través de la hidroxiacetona durante aproximadamente 30 minutos manteniendo la temperatura en o por debajo de aproximadamente 20 °C, seguido por 10 agitación durante 30 minutos adicionales. El progreso de la reacción se evaluó mediante cromatografía de gases. El aducto resultante se introdujo en un reactor Parr de 300 ml junto con aproximadamente 18 g de un catalizador de níquel (Actimet M, Engelhard, EE. UU.). El reactor se purgó con hidrógeno gaseoso, se presurizó a aproximadamente 7,58 MPa (1100 psig) y se calentó a una temperatura de aproximadamente 85 °C. El progreso de la reacción se evaluó mediante cromatografía de gases como se describe en el Ejemplo 1. El reactor se enfrió hasta 15 temperatura ambiente y el catalizador de níquel se separó del producto de aminoalcohol resultante mediante filtración para dar aproximadamente un 33,4% de 2-amino-1-propanol.

Ejemplo 5

25 En este Ejemplo, la hidroxiacetona se convirtió en 2-amino-1-propanol usando óxido de níquel como catalizador de hidrogenación. Se introdujo hidroxiacetona (36,71 g, 0,50 moles) en un matraz de fondo redondo de 250 ml a temperatura ambiente. Se introdujo hidróxido amónico (100 ml, 1,48 moles) gota a gota con agitación. La reacción se agitó durante un tiempo total de 90 minutos. El progreso se evaluó mediante CG. La solución de aducto resultante se introdujo en un reactor Parr de 300 ml junto con óxido de níquel en kieselguhr (Sud-Chemie, G-49B RS: 1,52 g, 1,1% en peso). El reactor se purgó cuatro veces con H₂, se presurizó con H₂ hasta 15,2 MPa (151,7 bar), y se calentó hasta 85 °C con agitación a 1500 rpm usando un impulsor de arrastre de gas. El progreso de la reacción se evaluó 30 mediante cromatografía de gases como se ha descrito en el Ejemplo 1. El reactor se enfrió hasta temperatura ambiente y el catalizador se separó por filtración para dar 2-amino-1-propanol con una conversión del 96% y una selectividad del 98%.

Ejemplo 6

35 En este Ejemplo, la hidroxiacetona se convirtió en 2-amino-1-propanol usando un catalizador de oxidación de óxido de níquel a una presión de hidrógeno inferior. Se introdujo hidroxiacetona (36,92 g, 0,50 moles) en un matraz de fondo redondo de 250 ml a temperatura ambiente. Se introdujo hidróxido amónico (100 ml, 1,48 moles) gota a gota con agitación. La reacción se agitó durante un tiempo total de 90 minutos. El progreso se evaluó mediante CG. La solución de aducto resultante se introdujo en un reactor Parr de 300 ml junto con óxido de níquel en kieselguhr (Sud-Chemie, G-49B RS: 1,55 g, 1,1% en peso). El reactor se purgó cuatro veces con H₂, se presurizó con H₂ hasta 3,45 MPa (34,5 bar), y se calentó hasta 85 °C con agitación a 1500 rpm usando un impulsor de arrastre de gas. El progreso de la reacción se evaluó mediante cromatografía de gases como se ha descrito en el Ejemplo 1. El reactor se enfrió hasta temperatura ambiente y el catalizador se separó por filtración para dar 2-amino-1-propanol con una conversión del 92% y una selectividad del 73%.

Ejemplo 7

45 En este ejemplo, la hidroxiacetona se hizo reaccionar con hidróxido amónico para dar el aducto que se convirtió en 2-amino-1-propanol usando un reactor de lecho con flujo descendente. Se introdujo hidroxiacetona (37,33 g, 0,50 moles) en un matraz de fondo redondo de 250 ml a temperatura ambiente. Se introdujo hidróxido amónico (100 ml, 1,48 moles) gota a gota con agitación. La reacción se agitó durante un tiempo total de 90 minutos. El progreso se evaluó mediante CG. El aducto se envió al reactor de lecho con flujo descendente.

50 Se utilizó un reactor de lecho con flujo descendente con una longitud de 37,9 cm y un diámetro interno de 2,54 cm. La solución del aducto se alimentó al reactor mediante una bomba de HPLC. El catalizador usado fue un catalizador níquel RANEY® (Raney 5886, comercializado por GRACE Davison) suministrado en forma de partículas. La presión de H₂ en el reactor fue de 3,1 MPa (31,0 bar). La reacción se llevo a cabo en tres lotes cambiando el tiempo de residencia en el reactor, la relación hidrógeno:aducto, el caudal de alimentación y el caudal de gas. Las condiciones de cada lote se presentan en la Tabla 1. Las muestras de producto del reactor se condensaron y se analizaron en un 55 cromatógrafo de gases Agilent 6890N usando una columna de película SPB-1701 con 30 m x 25 mm de DI x 0,25 mm (comercializado por Supelco). Los resultados de los tres lotes se presentan en la Tabla 2.

Tabla 1. Condiciones de reacción

ES 2 402 216 T3

Ejemplo	10,1	10,2	10,3
Temperatura de entrada °C	85	85	85
Temperatura de la columna °C	85	85	85
Presión, MPa (bar)	3,1 (31,0)	3,1 (31,0)	3,1 (31,0)
Tiempo de residencia, s	1200	2400	600
Relación hidrógeno:aducto	8	16	16
Caudal de alimentación (ml/min)	0,5	0,25	1,0
Caudal de gas (sccm)	49,8	49,8	102,6

Tabla 2. Resultados para la producción de 2-amino-1-propanol en lecho con flujo descendente

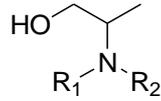
Ejemplo	10,1	10,2	10,3
% Aducto	38,9	25,1	63,4
% 2-Amino-1-propanol	58,8	60,8	29,7
% Hidroxiacetona	2,3	3,6	2,9
% Propilenglicol	0	0	0
% Otros	0	10,5	4

- 5 Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. Salvo que se indique lo contrario, se pretende que cada magnitud signifique el valor mencionado y un intervalo funcionalmente equivalente que rodea dicho valor. Por ejemplo, una magnitud descrita como “40 mm” significa “aproximadamente 40 mm”.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para convertir glicerol en un producto de aminoalcohol caracterizado por que el proceso comprende:
 - 5 - hacer reaccionar glicerol con un catalizador metálico para obtener hidroxiacetona;
 - hacer reaccionar la hidroxiacetona con un compuesto de amina para obtener un aducto; y
 - reducir el aducto usando un agente reductor para obtener un producto de aminoalcohol.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el catalizador metálico se selecciona del grupo que consiste en cobre, cromo, níquel, cinc, cobalto, manganeso, silicio, aluminio, cromito de cobre, cobre cinc, sus óxidos, y combinaciones de cualquiera de los anteriores.
3. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en el que la etapa de hacer reaccionar el glicerol con el catalizador metálico se realiza a una temperatura de 160 °C a 300 °C.
4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa de hacer reaccionar el glicerol con el catalizador metálico se realiza a una presión de 0,01 MPa a 1 MPa (0,1 bar a 10 bar).
- 15 5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto de amina se selecciona del grupo que consiste en amoniaco, hidróxido amónico, hidroxilamina, aminas primarias, aminas secundarias, alcanolaminas y combinaciones de cualquiera de los anteriores.
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el aducto se reduce a una temperatura de 20 °C a 250 °C.
- 20 7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la reacción entre el glicerol y el catalizador metálico se produce con rociado de gas.
8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el agente reductor comprende hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, níquel RANEY[®], cobalto RANEY[®], níquel RANEY[®] o cobalto RANEY[®] dopados con otros metales de transición, óxido de níquel, cobre, paladio, platino, rodio, rutenio, cromo, iridio, renio, manganeso, molibdeno, hierro, titanio, circonio, magnesio, óxidos de los mismos y; combinaciones de cualquiera de los anteriores; en donde preferiblemente el hidrógeno está a una presión de 0,1 MPa a 35 MPa (1 bar a 350 bar); y preferiblemente en el que el catalizador de hidrogenación está soportado sobre un material seleccionado del grupo que consiste en alúmina, titanita, zirconita, carbón activo, cromita, sílice, zeolitas y combinaciones de cualquiera de los mismos.
- 25 9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción entre el glicerol y el catalizador metálico para obtener hidroxiacetona se produce en un primer reactor, preferiblemente un reactor de lecho con flujo descendente, y en el que la hidroxiacetona se transfiere a uno o más reactores adicionales para completar la reacción en el producto de aminoalcohol.
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la reducción del aducto con un agente reductor se produce en un reactor de lecho con flujo descendente.
- 35 11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la reacción entre el glicerol y el catalizador metálico se produce en un primer reactor de lecho con flujo descendente y la reducción del aducto con un agente reductor se produce en un segundo reactor de lecho con flujo descendente.
12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la reacción entre el glicerol y el catalizador metálico para obtener hidroxiacetona se produce en un primer reactor, preferiblemente un reactor de lecho con flujo descendente, y la hidroxiacetona se convierte en el producto de aminoalcohol en el primer reactor.
- 40 13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para convertir glicerol en un producto de aminoalcohol caracterizado por que el proceso comprende:
 - 45 - hacer reaccionar glicerol con un catalizador metálico a una temperatura de 160 °C a 300 °C para obtener hidroxiacetona;
 - hacer reaccionar la hidroxiacetona con un compuesto de amina a una temperatura de -20 °C a 150 °C para obtener un aducto; y
 - reducir el aducto usando un agente reductor a una temperatura de 20 °C a 250 °C para obtener un producto de aminoalcohol.

14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para convertir glicerol en un aminoalcohol que tiene la fórmula:



caracterizado por que el proceso comprende:

- 5
- hacer reaccionar glicerol con un catalizador metálico a una temperatura de 160 °C a 300 °C para obtener hidroxiacetona;
 - hacer reaccionar la hidroxiacetona con un compuesto de amina a una temperatura de -20 °C a 150 °C para obtener un aducto; y
- 10
- reducir el aducto usando un agente reductor a una temperatura de 20 °C a 250 °C para obtener un producto de aminoalcohol;

en el que R₁ y R₂ son independientes entre sí, y se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, hidroxialquilo C₁-C₂₀, arilo, alquil C₇-C₂₀ arilo, arilalquilo C₇-C₂₀ o R₁ y R₂ se unen al nitrógeno para formar un anillo heterocíclico que tiene de 5 a 7 átomos en el anillo.

- 15
15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para convertir el glicerol en 2-amino-1-propanol, caracterizado por que el proceso comprende:
- hacer reaccionar glicerol con un catalizador metálico para obtener hidroxiacetona;
 - hacer reaccionar la hidroxiacetona con hidróxido amónico para obtener un aducto; y
 - reducir el aducto usando un agente reductor para obtener 2-amino-1-propanol.

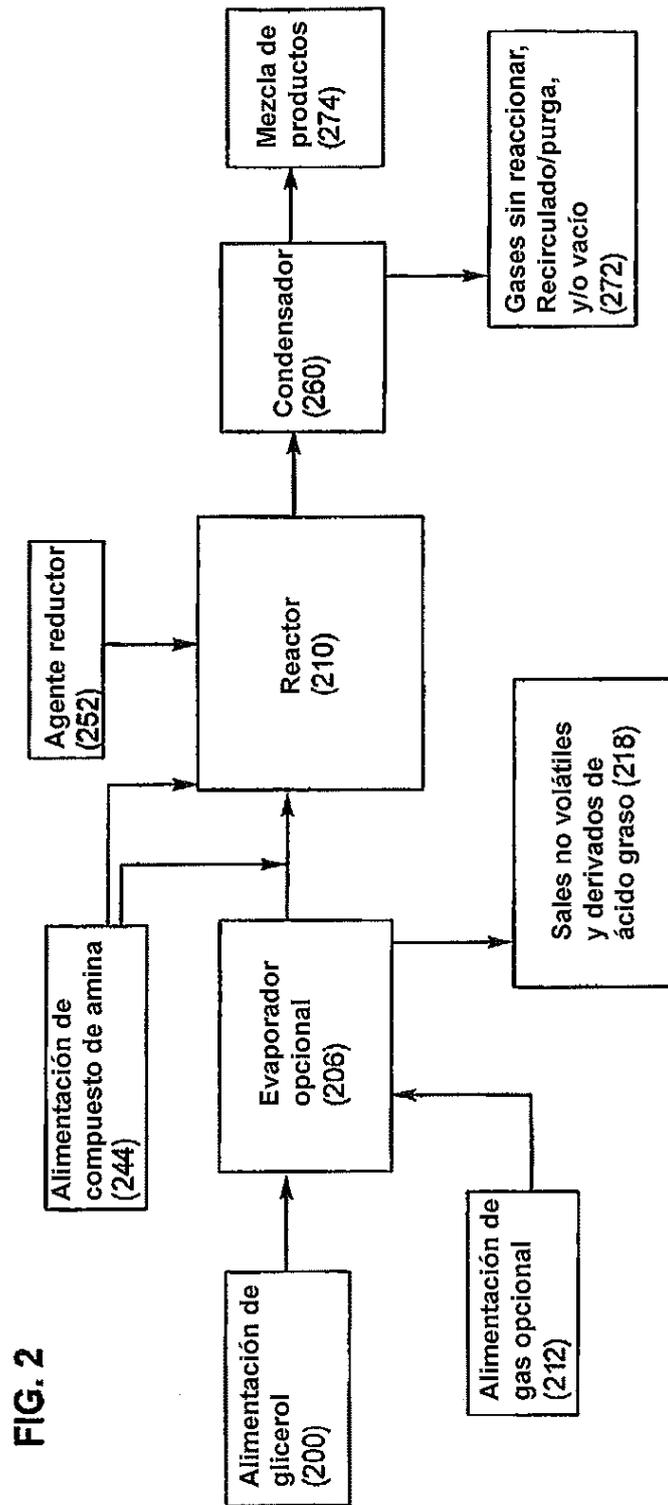


FIG. 2