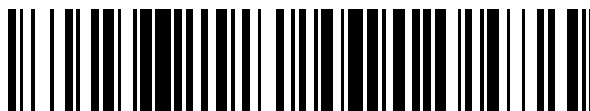


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 474 191**

51 Int. Cl.:

C07C 41/09 (2006.01)
C07C 41/01 (2006.01)
C07C 43/10 (2006.01)
C07C 43/13 (2006.01)
C07C 43/15 (2006.01)
C10L 1/185 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2008 E 08783225 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2313356**

54 Título: **Conversión de glicerol en oxigenatos de la gama de las naftas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.07.2014

73 Titular/es:

**HER MAJESTY THE QUEEN IN RIGHT OF
CANADA AS REPRESENTED BY THE MINISTER
OF NATURAL RESOURCES CANADA (100.0%)
580 Booth Street 16th Floor
Ottawa, Ontario K1A 0E4, CA**

72 Inventor/es:

IKURA, MICHIO

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 474 191 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

Conversión de glicerol en oxigenatos de la gama de las naftas

5 **Sector técnico**

[0001] Esta invención se refiere a la conversión de glicerol en productos de utilidad comercial. Más particularmente, la invención se refiere a métodos de conversión que producen combustibles y, especialmente, aditivos para combustibles.

10 **Antecedentes de la técnica**

[0002] La producción de biodiesel mediante la transesterificación de triglicéridos con alcohol produce glicerol (1,2,3-propanotriol) como subproducto. Los triglicéridos que se usan comúnmente para el proceso incluyen a los miembros del grupo que consta de grasas animales y aceites vegetales, tales como aceite de canola y aceite de soja. La producción de biodiesel ha venido incrementándose en todo el mundo, pero la utilización y el procesamiento de glicerol van retrasados. El glicerol puede ser transformado en productos de alto valor tales como glicerina medicinal y piensos. Sin embargo, tales usos y mercados para el glicerol están perfectamente establecidos y bien proveídos, de modo que la producción continuada de glicerol como subproducto de la producción de biodiesel tendría un efecto importante en la estabilidad de precios de los mercados del glicerol. Además, el glicerol producido como subproducto de la producción de biodiesel es generalmente impuro, lo cual reduce adicionalmente su valor comercial. Es por consiguiente deseable desarrollar a partir de glicerol nuevos productos que tengan valor en otros mercados.

[0003] Los combustibles de todas las clases, y particularmente los que son para motores de combustión interna, están en demanda cada vez más creciente en la actualidad, de modo que sería deseable utilizar glicerol o sus productos como combustible o aditivo para combustibles. Mientras que el glicerol puede ser co-combustionado con biomasa como extensor de combustible para calderas y calentadores, no es en sí mismo adecuado para su uso con motores de combustión interna. Por ejemplo, a diferencia de la gasolina, el glicerol no se evapora al entrar en una cabeza de motor bajo ligera aspiración, lo cual hace que no pueda ser usado como aditivo para gasolina. Además, el glicerol no puede ser mezclado con combustible diesel debido a su alta polaridad; cuando se intenta la mezcla de ambos, el glicerol se separa del diesel y se deposita como capa inferior. El glicerol puede actuar como un agente superficiactivo al ser mezclado con biodiesel y agua para producir emulsiones de biodiesel en agua relativamente estables. Sin embargo, cuando tales emulsiones son combustionadas en un motor diesel, los niveles de acroleínas en los gases del escape llegan a ser inadmisiblemente altos cuando la cantidad de glicerol en el combustible es de más de un 0,5% volumétrico (véase Hamasaki, K., Kinoshita, E., Tajima, H., Takasaki, K., Morita, D., "Combustion Characteristics of Diesel Engines with Waste Vegetable Oil Methyl Esters", Quinto Simposio Internacional de la Diagnósis de la Combustión en los Motores de Combustión Interna (COMODIA 2001), 1-4 de julio, 2001, Nagoya, Japón).

[0004] La WO 2007/113776 da a conocer la conversión de glicerol en oxigenatos usando alcoholes inferiores en presencia de un catalizador ácido sólido y alta presión.

[0005] Hay por consiguiente necesidad de nuevos productos del glicerol que tengan valor comercial, especialmente como combustibles o aditivos para combustibles.

45 **Exposición de la invención**

[0006] Según un ejemplo de realización de la invención, se aporta un método de conversión de glicerol en uno o varios oxigenatos de punto de ebullición inferior al del propio glicerol. El método consiste en poner glicerol en reacción con un alcohol inferior en fase de vapor bajo presión reducida a una temperatura de reacción situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 150 hasta 300°C y en presencia de un catalizador ácido sólido.

[0007] La expresión "alcohol inferior" significa un alcohol seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de metanol, etanol, propanol de cadena recta o ramificado, butanol de cadena recta o ramificado y mezclas de cualesquiera dos o más de los mismos.

[0008] También se dan a conocer aquí oxigenatos producidos mediante el método anteriormente indicado, y aditivos de combustible para gasolina que contienen a los oxigenatos.

[0009] El vocablo "oxigenatos" se entiende en general que significa compuestos químicos oxigenados que contienen oxígeno como parte de su estructura química, y con la máxima preferencia en el contexto de esta invención, hidrocarburos oxigenados que contienen tan sólo carbono, hidrógeno y oxígeno. El vocablo puede referirse a combustibles oxigenados, y más especialmente a aditivos para combustibles oxigenados. Los oxigenatos se emplean a menudo como aditivos para gasolina para reducir los niveles de monóxido de carbono que se crea durante la combustión de la gasolina. El uso de oxigenatos se explica más ampliamente, por ejemplo, en un artículo de M.A. Mays, "The use of Oxygenated Hydrocarbons in Gasoline and Their Contribution to Reducing Urban Air Pollution", Pure & Appl.

Chem. Vol 61, Nº 8, pp. 1373-1378, 1989, y también en la Patente U.S. 6.623.535 concedida el 23 de setiembre de 2003 a Horst Kief.

Breve descripción de los dibujos

5

[0010] Se describe ahora en detalle la presente invención haciendo referencia al dibujo acompañante, en el cual: La Fig. 1 es un diagrama que ilustra un equipo adecuado para realizar un ejemplo de realización del método de la invención.

Descripción detallada de los ejemplos de realización

[0011] Los ejemplos de realización de la invención aportan métodos de conversión de glicerol en productos que tienen valor como combustibles, y especialmente como aditivos para combustibles. Un ejemplo de realización preferido supone poner glicerol en reacción con uno o varios alcoholes inferiores bajo condiciones que producen oxigenatos volátiles, y particularmente los que tienen puntos de ebullición inferiores a los del propio glicerol, es decir, de menos de 290°C a presión atmosférica. Idealmente, los productos tienen puntos de ebullición que están dentro de los de la gama de las naftas o son cercanos a los mismos, o sea que son p. ej. de aproximadamente 38°C a aproximadamente 250°C, y que más preferiblemente están situados dentro de la gama de puntos de ebullición que va desde aproximadamente 149°C hasta 221°C, siendo idealmente de menos de 204°C. Se persiguen preferiblemente puntos de ebullición iniciales (IBPs) de aproximadamente 165°C y menos.

[0012] La reacción de conversión se realiza enteramente en la fase gaseosa, y generalmente se requiere presión reducida para vaporizar los reactivos (tanto el glicerol como el alcohol) a una adecuada temperatura de reacción. La presión reducida que en concreto se requiera depende de la deseada temperatura de reacción, y hasta cierto punto de los reactivos (como p. ej. el alcohol seleccionado para la reacción). En general se emplea una temperatura de reacción situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 150 hasta 300°C, y más preferiblemente desde 200 hasta 250°C. La presión normalmente se mantiene por debajo de aproximadamente 2,2 libras/pulgada² de presión absoluta (115 mm de Hg). Por ejemplo, la presión puede ser inferior a aproximadamente 0,2 libras/pulgada² de presión absoluta (11 mm de Hg) cuando la temperatura de reacción es de aproximadamente 200°C, e inferior a aproximadamente 2,2 libras/pulgada² de presión absoluta (115 mm de Hg) cuando la temperatura de reacción es de aproximadamente 250°C. Como ejemplo, cuando se pone glicerol en reacción con metanol a una temperatura situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 200 hasta 250°C, generalmente se requiere una presión de 0,1 libras/pulgada² de presión absoluta (5 mm de Hg) o menos para asegurar que ambos reactivos estén en la fase de vapor.

[0013] La reacción se realiza sobre un catalizador ácido sólido, y preferiblemente un catalizador superácido sólido, tal como sulfato de circonio sobre óxido de titanio ($\text{TiO}_2/\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$), óxido de estaño sulfatado ($\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$) u óxido de circonio sulfatado ($\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$). Tales catalizadores pueden ser producidos, por ejemplo, calcinando hidróxido de circonio sulfatado para así formar un catalizador superácido de $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$.

[0014] Es preferible usar el catalizador en forma de extrusionados sólidos en lugar de en forma de partículas finas a fin de reducir la caída de presión dentro del reactor. Cuando se usa un polvo fino, a veces puede no ser posible crear un vacío lo suficientemente alto en el reactor, algo en dependencia de las dimensiones del reactor. Se emplea preferiblemente un extrusionado dimensionado para producir una predeterminada caída de presión para un reactor dado (como p. ej. un reactor tubular alargado).

[0015] El alcohol que se usa como material de alimentación es con la máxima preferencia metanol, pero puede ser etanol, propanol o butanol. El propanol y el butanol pueden ser de cadena recta o bien ramificados. Si se emplean alcoholes distintos del metanol, la mayoría de los oxigenatos resultantes serán ligeramente más pesados que los obtenidos con metanol debido al incrementado número de carbonos de estos reactivos, pero siguen produciéndose productos que son útiles como combustibles y aditivos para combustibles. Si se desea, puede usarse una mezcla de dos o más alcoholes, pero con ello no se obtiene ventaja importante alguna. El alcohol está normalmente presente en exceso en peso, tal como p. ej. preferiblemente en una relación de al menos 2:1 en peso, y más preferiblemente en una relación de hasta aproximadamente 4:1 en peso. Los alcoholes pueden ser obtenidos de fuentes comerciales comunes y pueden ser de origen vegetal.

55

[0016] Puede emplearse como material de alimentación glicerol de cualquier origen, pero se prefiere usar glicerol producido como subproducto de la transesterificación de triglicéridos debido al incentivo económico anteriormente mencionado. El glicerol debe estar libre o prácticamente libre de inorgánicos (como p. ej. átomos o iones metálicos), puesto que los mismos tienden a obstruir la superficie del catalizador y pueden redundar en una desactivación del catalizador. Los gliceroles obtenidos como subproducto de una transesterificación comercial están normalmente contaminados con un catalizador (KOH, NaOH, CH_3ONa - metóxido sódico, etc.) y metanol. Tales materiales de alimentación deberían ser primeramente purificados, p. ej. mediante destilación en vacío.

60

[0017] Los tiempos de reacción se deciden con vistas a convertir tanto glicerol como sea posible en oxigenatos. En la práctica, los tiempos de reacción (tiempos de permanencia en reacción) están preferiblemente situados dentro de la gama de tiempos que va desde 5 hasta 50 minutos, y son a menudo de 10 minutos o menos.

5 **[0018]** Bajo condiciones de fase de vapor, la conversión de glicerol se produce muy rápidamente y bastante selectivamente para producir oxigenatos en su mayoría livianos (normalmente mezclas de éteres, ésteres, aldehídos y cetonas). El glicerol es un triol y puede reaccionar con alcoholes bajo las condiciones de reacción de varias maneras, tal como p. ej. por esterificación, eterificación (alquilación), etc. Los productos de reacción pueden incluir, por ejemplo, agua y oxigenatos livianos tales como por ejemplo:

10 **3-metoxi-1-propeno** [$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOCH}_3$, punto de ebullición 35°C],
dimetilacetal de acroleína [$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}(\text{OCH}_3)_2$, punto de ebullición 90°C], **1,3-trimetoxipropano**
 [(CH_3O) $_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, punto de ebullición 145°C (estimado), o 45-46°C a 17 mm de Hg], y/o
1,3-dimetoxi-2-propanol [$\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OCH}_3$, punto de ebullición 169°C].

15 **[0019]** Los productos de reacción son en general adicionalmente procesados antes de su uso. Por ejemplo, el agua puede ser eliminada del producto, así como el alcohol que no haya reaccionado para su reutilización en la reacción en fase de vapor, por medio de rectificación (destilación de precisión). Cualesquiera olores desagradables o nocivos en la corriente de producto son generalmente eliminados durante el proceso de rectificación. Como alternativa, el agua puede ser eliminada pasando la corriente de producto por unos medios de absorción de agua (como p. ej. el Tamiz Molecular
 20 3). En general, los oxigenatos individuales no tienen que ser separados unos de otros antes de su uso, si bien pueden serlo, si se desea. Los productos de reacción pueden ser usados como aditivos para gasolina de alto octanaje de la misma manera como el propio metanol y el propio etanol, pero con más altos valores caloríficos. Si se desea, los productos de reacción pueden ser mezclados con otros aditivos para combustibles compatibles.

25 **[0020]** Los oxigenatos producidos por el método de los ejemplos de realización son adecuados para ser usados como aditivos para combustibles porque se mezclan fácilmente con la gasolina y se vaporizan fácilmente durante el proceso de combustión. Dichos oxigenatos contienen tanto oxígeno, que puede convertir el monóxido de carbono en dióxido de carbono durante la combustión del combustible, como carbono, que es combustionado e incrementa el calor y los gases generados por el combustible. Las cantidades en las cuales los oxigenatos deberían ser usados con cualquier combustible particular serán perfectamente conocidas para los expertos en la materia.

30 **[0021]** Se aporta en la Fig. 1 de los dibujos acompañantes una representación de una realización preferida del método y del equipo correspondiente. En la figura, el equipo está indicado en general con el número de referencia 10. Glicerol impuro 30 (como p. ej. un subproducto de la transesterificación de triglicéridos) es purificado mediante destilación en vacío en un aparato de destilación 11 y es luego enviado por una bomba 12 a un tanque calentado y aislado 13. Desde el tanque 13, el glicerol calentado es bombeado mediante una bomba de engranajes 14 siendo así enviado a un reactor tubular 15 llenado con extrusionados sólidos de un catalizador ácido de esterificación. Desde una bomba de jeringa 16 se aporta metanol en una adecuada relación con respecto a la cantidad de glicerol. El glicerol y el metanol son mezclados entre sí inmediatamente antes del reactor debido a la unión de las tuberías de alimentación, tal como se muestra. Sería también posible premezclar el glicerol y el metanol en un recipiente adicional en una relación predeterminada y luego aportar la mezcla al reactor 15. El reactor 15 es calentado (p. ej. por medio de una cinta calefactora externa) y está aislado a fin de asegurar que se alcance dentro del reactor la temperatura de reacción perseguida. El reactor 15 es también mantenido a una presión lo suficientemente baja por medio de una bomba de vacío 20 para vaporizar el glicerol y el metanol en contacto con el catalizador. La bomba de vacío es preferiblemente una bomba diseñada para operar a altas temperaturas, p. ej. de más de 100°C. Puede estar previsto un calentador en línea 26 inmediatamente corriente arriba con respecto a la bomba de vacío 20 para impedir la condensación de vapor dentro de la propia bomba.

45 **[0022]** Los productos de reacción salen del reactor 15 por la tubería de salida 17 y la condensación de los líquidos de alto punto de ebullición puede tener lugar en un tramo vertical 18 de esta tubería. El líquido condensado de esta manera es recogido en un recipiente metálico 19. Puede introducirse en el sistema en cantidades dosificadas aire por medio de una válvula de toma de aire 21, y el aire y el vapor restante se expulsan de la bomba de vacío 20 por la tubería de descarga 22. El vapor restante puede ser condensado en un condensador 23 y recogido en un recipiente 24. El gas residual es expulsado por la tubería 25. Si el gas expulsado contiene adicional vapor de producto, pueden preverse corriente abajo otros condensadores adicionales, incluyendo trampas de nitrógeno líquido, de ser necesario.

50 **[0023]** Se ilustran a continuación más ampliamente los ejemplos de realización de la presente invención por medio de los Ejemplos siguientes, de los que no deberá considerarse que limiten el alcance de la presente invención. En los Ejemplos se emplea metanol en calidad del alcohol usado para la reacción de conversión, pero éste es meramente representativo de los alcoholes inferiores que pueden ser empleados y que funcionan todos ellos esencialmente de la misma manera, puesto que son todos ellos reactivos de cadena recta bastante volátiles que contienen el grupo -OH.

Ejemplos

Síntesis de los Catalizadores

Catalizador de $\text{TiO}_2/\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$

5 **[0024]** El procedimiento que se siguió fue el de Sohn, J.R., Lee, D.G. (2003) "Characterization of Zirconium Sulfate Supported on TiO_2 and Activity for Acid Catalysis", Korean Journal of Chemical Engineering, 20 (6) setiembre 2003, pp. 1030-1036.

10 **[0025]** Se disolvió $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ (6,72 g) en una adecuada cantidad de agua (51,42 g) y esta solución fue añadida a polvo de TiO_2 (18,52 g), y dicha mezcla fue luego agitada en una botella de vidrio por espacio de 8 horas.

[0026] La solución fue secada en un horno a 120°C por espacio de un adicional periodo de tiempo de 4 horas antes de ser calcinada a 400°C por espacio de 2 horas.

15 **[0027]** El catalizador fue fragmentado en pedazos y cribado para asegurar que los tamaños de partículas fuesen superiores al tamaño de tamiz de 18.

Catalizador de $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

20 **[0028]** El procedimiento que se siguió fue el de Furuta S., Matsunashi, H., Arata, K. (2004) "Catalytic Action Of Sulphated Tin Oxide For Etherification And Esterification In Comparison With Sulfated Zirconia." Applied Catalysis A: General, 269 abril, pp. 187-191.

25 **[0029]** Se sacaron muestras de SnCl_4 abriendo el cierre hermético de una botella que contenía la sustancia y purgando la parte superior de la botella con nitrógeno mientras se extraía la sustancia con una jeringa equipada con tubo Tygon® en lugar de con una punta de jeringa. El SnCl_4 extraído fue diluido en agua (94,9 g de SnCl_4 en 3 l de agua).

30 **[0030]** Se añadió gota a gota con agitación a la solución de SnCl_4 solución de hidróxido amónico al 30% hasta que el pH llegó a ser de 8, lo cual se produjo aproximadamente al alcanzarse los 150 ml, con lo cual se observó un precipitado blanco.

[0031] El precipitado fue filtrado con papel filtro sin ceniza del N° 42, usando aspiración de agua para la succión de la filtración.

35 **[0032]** El producto "tipo gel" filtrado resultante se retiraba siempre que el filtro quedaba obstruido y se enlentecía la filtración. El producto se puso en 4 l de solución de acetato amónico al 4% (133,2 g de ácido acético glacial y 260,9 g de solución de hidróxido amónico al 30% diluidos hasta 4 l con agua) hasta haber quedado concluida toda la filtración (dejándolos durante la noche en solución).

40 **[0033]** Tras haber dejado el gel en reposo en solución de acetato amónico, la solución fue filtrada de nuevo por aspiración con papel filtro sin ceniza del N° 42 y secada a 110°C por espacio de 24 horas.

45 **[0034]** El producto ceroso secado se tuvo entonces en agitación por espacio de 1 hora en un matraz de vidrio con 300 ml de H_2SO_4 3M (93,0 g de ácido sulfúrico al 96,6%) antes de efectuar filtración por aspiración de nuevo a través de un papel filtro sin ceniza del N° 42.

[0035] El producto filtrado fue secado por espacio de 2 h a 110°C y calcinado a 500°C por espacio de 3 horas.

Catalizador $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

50 **[0036]** Se calcinó hidróxido de circonio sulfatado a 550°C por espacio de 6 horas para así obtener catalizador superácido de $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$.

Ejemplo 1

55 **[0037]** Se mezcló metanol con glicerol en una proporción de 4 a 1 en peso a temperatura ambiente. La mezcla fue bombeada al interior de un reactor llenado con catalizador superácido de $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ sintetizado como se ha indicado anteriormente. La temperatura en el reactor fue mantenida al nivel de aproximadamente 200°C y la presión en el reactor fue mantenida al nivel de aproximadamente 0,1 libras/pulgada² de presión absoluta (5 mm de Hg). El tiempo de reacción (tiempo de permanencia sobre la base del volumen del reactor/caudal de aportación de líquido) fue de 42,5 minutos. El glicerol contenido en el material de alimentación fue consumido casi por completo (quedando del mismo una cantidad del orden de un 0,03% en peso en el producto), y el metanol consumido fue un 34,9% en peso del de entrada. Se indican en la siguiente Tabla 1 los productos y otros detalles:

60

TABLA 1

Entrada	Salida (normalizada para la entrada)			Compuestos	Punto de ebullición atmosférico (°C)
	Unidades (g)	(g)	(%)		
Metanol	30,56	19,89	52,1	Alcohol metílico	66
Glicerol	7,64	0,01	0,03	Glicerol	290
		0,70	1,8	3-metoxi-1-propeno	35
		0,68	1,8	1,1-dimetoxipropano	83
		0,93	2,4	Dimetilacetal de acroleína	90
		2,76	7,2	Agua	100
		7,76	20,3	1,1,3-trimetoxipropano	145*
		1,60	4,2	Éster metílico del ácido dimetoxiacético	175*
		3,89	10,2	Otros (en su mayoría ésteres)	
Total	38,2	38,2	100,0		

*Estos puntos de ebullición fueron estimados usando el Modelo de Riedel.

Ejemplo 2

- 5 **[0038]** Se mezcló metanol con glicerol en una proporción de 4 a 1 en peso a temperatura ambiente. La mezcla fue bombeada al interior de un reactor llenado con catalizador superácido de ZrO_2/SO_4^{2-} sintetizado como se ha indicado anteriormente. La temperatura en el reactor fue mantenida al nivel de 200°C y la presión en el reactor fue mantenida al nivel de 0,1 libras/pulgada² de presión absoluta (5 mm de Hg). El tiempo de reacción (tiempo de permanencia sobre la base del volumen del reactor/caudal de aportación de líquido) fue de 4,3 minutos. El glicerol contenido en el material de alimentación fue consumido casi por completo, y el metanol consumido fue un 28,9% en peso del de entrada. Se indican
- 10 en la siguiente Tabla 2 los productos y otros detalles:

TABLA 2

Entrada	Salida (normalizada para la entrada)			Compuestos	Punto de ebullición atmosférico (°C)
	Unidades (g)	(g)	(%)		
Metanol	34,2	24,03	56,3	Alcohol metílico	66
Glicerol	8,5	0,00	0,00	Glicerol	290
		0,83	1,94	3-metoxi-1-propeno	35
		0,38	0,90	1,1-dimetoxipropano	83
		1,14	2,66	Dimetilacetal de acroleína	90
		3,27	7,67	Agua	100
		9,32	21,8	1,1,3-trimetoxipropano	145*
		0,00	0,00	Éster metílico del ácido dimetoxiacético	175*
		3,73	8,73	Otros (en su mayoría ésteres)	
Total	42,7	42,70	100,0		

*Estos puntos de ebullición fueron estimados usando el Modelo de Riedel.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de conversión de glicerol en uno o varios oxigenatos de punto de ebullición inferior al del glicerol, que consiste en poner glicerol en reacción con un alcohol inferior en la fase de vapor bajo presión reducida a una temperatura de reacción situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 150 hasta 300°C y en presencia de un catalizador ácido sólido, en donde el alcohol inferior es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de metanol, etanol, propanol de cadena recta o ramificado, butanol de cadena recta o ramificado y mezclas de cualesquiera dos o más de los mismos.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en donde dicho glicerol es un subproducto purificado de la transesterificación de triglicéridos con alcohol.
3. El método de la reivindicación 2, en donde dicho subproducto es purificado mediante destilación en vacío.
- 15 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicha presión reducida es de 2,2 libras/pulgada² de presión absoluta (115 mm de Hg) o menos.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicha temperatura de reacción está situada dentro de una gama de temperaturas que va desde 200 hasta 300°C.
- 20 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicho catalizador es un catalizador superácido.
7. El método de la reivindicación 6, en donde dicho catalizador superácido es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de sulfato de circonio sobre óxido de titanio ($\text{TiO}_2/\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$), óxido de estaño sulfatado ($\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$) e hidróxido de circonio sulfatado ($\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$).
- 25 8. El método de la reivindicación 6, en donde dicho catalizador ácido sólido es producido calcinando hidróxido de circonio sulfatado para así formar un catalizador superácido de $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$.
- 30 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicho alcohol inferior es usado en un exceso en peso de 4:1 con respecto a dicho glicerol.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde dicha reacción es realizada por espacio de un tiempo de reacción de 5 a 50 minutos.
- 35 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, realizado de manera adecuada para producir un producto consistente en hidrocarburo oxigenado que tiene un punto de ebullición inicial a presión atmosférica de 250°C o menos.
- 40 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, realizado de manera adecuada para producir un producto consistente en hidrocarburo oxigenado que contiene al menos un compuesto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta 3-metoxi-1-propeno, dimetilacetal de acroleína, 1,3-trimoetoxipropano y 1,3-dimetoxi-2-propanol.

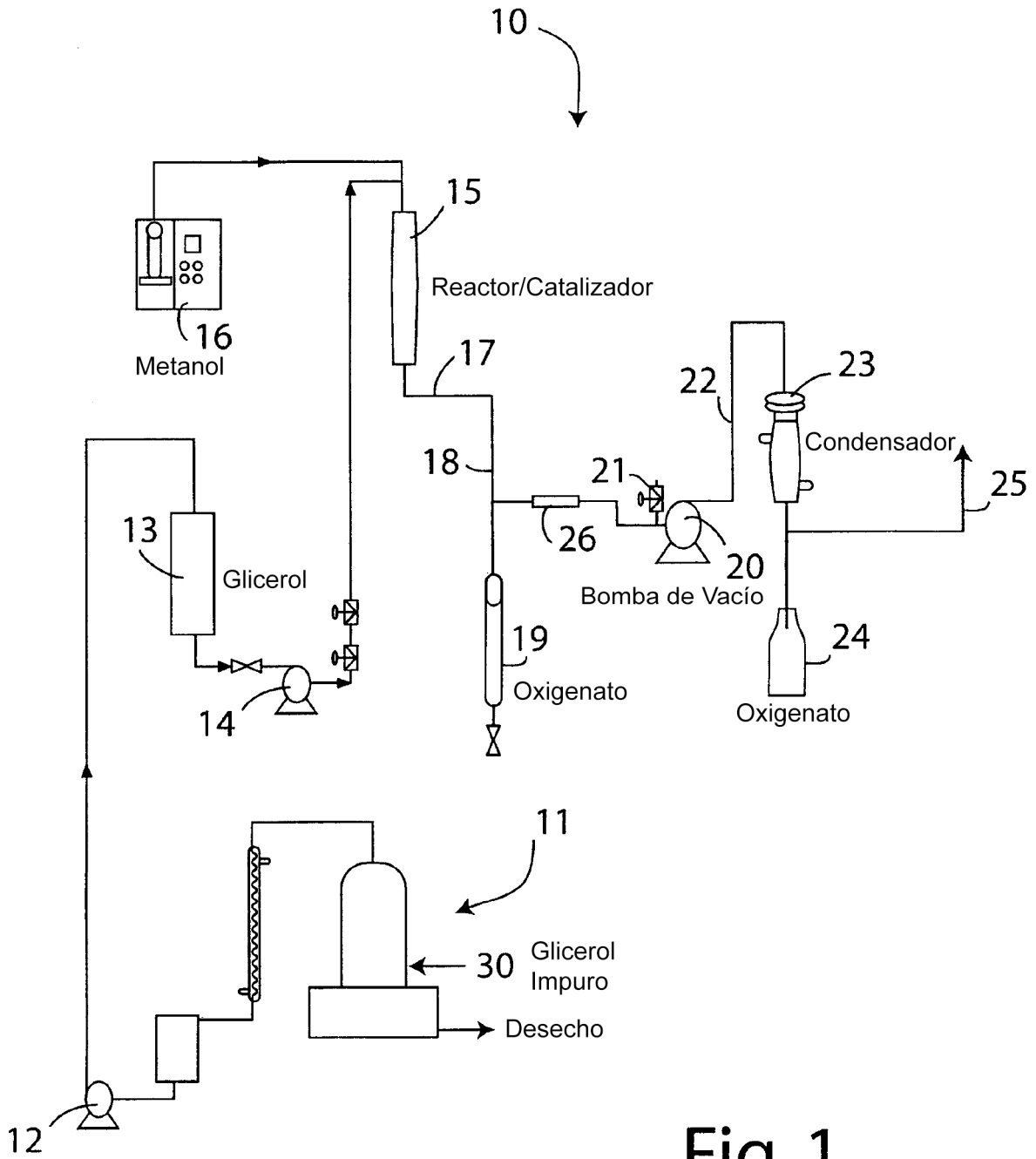


Fig. 1