

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 788**

51 Int. Cl.:

**C07C 1/207** (2006.01)  
**C07C 1/24** (2006.01)  
**C07C 9/06** (2006.01)  
**C07C 9/08** (2006.01)  
**C07C 11/04** (2006.01)  
**C07C 11/06** (2006.01)  
**C07C 11/08** (2006.01)  
**C07C 45/52** (2006.01)  
**C07C 47/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2009 E 09744163 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015 EP 2358653**

54 Título: **Un proceso para preparar hidrocarburos inferiores a partir de glicerol**

30 Prioridad:

**05.11.2008 US 111388 P**  
**14.11.2008 SE 0850077**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.11.2015**

73 Titular/es:

**BIOFUEL-SOLUTION I MALMÖ AB (100.0%)**  
**Box 30084**  
**200 64 Limhamn, SE**

72 Inventor/es:

**HULTEBERG, CHRISTIAN y**  
**BRANDIN, JAN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 550 788 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**

Un proceso para preparar hidrocarburos inferiores a partir de glicerol

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un método para producir hidrocarburos, tales como alcanos o alquenos, a partir de hidrocarburos oxigenados por medio del uso de catalizadores.

**Antecedentes**

10 Existe un interés y demanda crecientes sobre nuevos combustibles renovables en el todo el mundo con objeto de sustituir a los combustibles fósiles. Además, también existe demanda de hidrocarburos inferiores insaturados que no procedan de petróleo para su uso como materiales de partida en la industria química. Los hidrocarburos insaturados inferiores, que no proceden de petróleo, también podrían encontrar uso como monómeros en la industria de los polímeros.

15 El glicerol o la glicerina,  $C_3H_8O_3$ , es un líquido transparente incoloro y viscoso en estado puro en condiciones ambientales. Tradicionalmente, el glicerol ha sido un subproducto de la fabricación de jabón, que emplea grasas y aceites animales y vegetales. Actualmente, la mayoría del glicerol producido se origina a partir de la producción de biodiesel, tal como ésteres metílicos de ácidos grasos, por medio de transesterificación de los mismos tipos de glicéridos con un alcohol, por ejemplo metanol. La cantidad de glicerol producido es de aproximadamente 1:9 en peso del biodiesel producido.

20 Debido al creciente interés en los combustibles renovables para el transporte, la producción de biodiesel ha aumentado de forma drástica en los últimos 10 años y como resultado de ello, el mercado del glicerol se ha saturado y el valor del mismo ha disminuido de forma drástica. Debido a la abundancia y al bajo coste, ha surgido el interés del glicerol como combustible. El glicerol tiene un poder calorífico (calor de combustión) de 16 MJ/kg, pero debido a su elevado punto de inflamación (180 °C) resulta difícil la combustión. De este modo, el uso de glicerol como combustible requiere un combustible de apoyo y quemadores especialmente diseñados al efecto.

25 Por consiguiente, es necesario un proceso para convertir glicerol en una forma apropiada para su uso como combustible.

El documento US 2003/0220531 A1 divulga un método para producir hidrocarburos a partir de reaccionantes de hidrocarburo oxigenados, tales como sorbitol. El método divulgado permite la producción de una mezcla de hidrocarburos por medio de reacción de líquido-fase de agua con sorbitol.

30 El método divulgado en el documento US 2003/0220531 A1 tiene como resultado una mezcla compleja de diferentes alcanos que incluyen gas metano de potente efecto invernadero. De este modo, es necesaria una etapa adicional de separación para individualizar los alcanos separados. Además, la proporción de conversión de las materias primas es moderada.

**Sumario**

35 Por consiguiente, las realizaciones de la presente invención persiguen mitigar, aliviar, evitar o eliminar una o más de las deficiencias anteriormente identificadas y proporcionar un método de producción de un hidrocarburo que comprenda dos o tres átomos de carbono a partir de glicerol, en el que el hidrocarburo únicamente comprende átomos de carbono y hidrógeno. Para ello, el método comprende las etapas de:

proporcionar glicerol;

40 convertir glicerol en acroleína a través del uso de un primer catalizador, que cataliza reacciones de deshidratación; y

convertir la acroleína formada en el hidrocarburo que comprende dos o tres átomos de carbono, a través del uso de un segundo catalizador que cataliza reacciones de des-carbonilación, o a través del uso de un segundo catalizador que cataliza reacciones de hidrogenación y un tercer catalizador que cataliza reacciones de des-hidratación.

45 Especialmente, en dicho método dicho hidrocarburo puede ser etano, dicho primer catalizador puede ser un catalizador ácido, tal como un catalizador que comprende  $WO_3$  y  $ZrO_2$ , dicho segundo catalizador puede ser un catalizador que cataliza reacciones de conversión-agua-gas (WGS), hidrogenación y des-carbonilación, tal como un catalizador que comprende Pt sobre  $CeO_2$  y glicerol se puede proporcionar en forma de mezcla con agua, tal como una mezcla que tenga una concentración de glicerol de 15 a 30 % en peso.

50 Otras características ventajosas de la invención se definen en las reivindicaciones adjuntas y con respecto a las realizaciones divulgadas en las mismas.

**Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 muestra una configuración experimental empleada.

La Figura 2 y la Figura 3 muestran el rendimiento de etano,  $\text{CO}_2/\text{CO}$  y propanol producidos a partir de glicerol con adición externa de hidrógeno.

5 La Figura 4 muestra el rendimiento de etano,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  y ácido propanoico producidos a partir de glicerol sin adición externa de hidrógeno.

La Figura 5 muestra el rendimiento de eteno producido a partir de glicerol.

La Figura 6 muestra el rendimiento de propeno y propano producidos a partir de glicerol.

La Figura 7 muestra el rendimiento de propano producido a partir de glicerol.

**10 Descripción***Definiciones:*

En la siguiente descripción se aplican las siguientes definiciones:

15 Rendimiento se adopta del libro Compendium of Chemical Terminology de IUPAC (<http://goldbook.iupac.org/index.html>) y se pretende que signifique la fracción de la cantidad de compuesto químico que sigue una reacción química especificada.

Según se usa en la presente memoria, el término "hidrocarburo" se refiere a compuestos que únicamente comprenden átomos de carbono y hidrógeno. Sin limitación, dichos compuestos comprenden alcanos, alquenos y alquinos.

*Realizaciones:*

20 Una realización de la presente invención se refiere a un método para producir hidrocarburos que comprende dos o más átomos de carbono a partir de glicerol, en el que el hidrocarburo únicamente comprende átomos de carbono e hidrógeno. Dicho método comprende las etapas de: proporcionar glicerol; convertir glicerol en acroleína a través del uso de un primer catalizador, catalizar la reacción de des-hidratación; y convertir la acroleína formada en hidrocarburo que comprende dos o tres átomos de carbono, a través del uso de un segundo catalizador que cataliza reacciones de des-carbonilación, o a través del uso de un segundo catalizador que cataliza reacciones de hidrogenación y un tercer catalizador que cataliza reacciones de des-hidratación.

25 Como se ha comentado anteriormente, el glicerol se convierte en acroleína a través del uso de un primer catalizador. Normalmente, la conversión tiene lugar en fase gas. El primer catalizador está seleccionado entre catalizadores conocidos por el artesano experto para catalizar reacciones de deshidratación, tal como la deshidratación de glicerol para formar acroleína.

30 De acuerdo con una realización, la conversión de glicerol en acroleína y la conversión de acroleína en el hidrocarburo se llevan a cabo en fase gas.

En el documento WO 2006/087084 y el documento US 5.387.720, se divulgan varios aspectos de la conversión de glicerol en fase gas en acroleína. Además, se divulgan varios ejemplos de catalizadores apropiados.

35 De acuerdo con el documento WO 2006/087084, se pueden escoger ejemplos de catalizadores que catalizan las reacciones de deshidratación, tal como la deshidratación de glicerol para formar acroleína, a partir de materiales silíceos naturales o sintéticos o zeolitas ácidas; soportes minerales, tales como óxidos, revestidos con ácidos inorgánicos mono-, di-, tri- o poliácidos; óxidos u óxidos mixtos, o alternativamente heteropoliácidos. El catalizador se puede escoger entre zeolitas, materiales compuestos de Nafion® (basado en ácido sulfónico de polímeros fluorados) alúminas cloradas, ácidos fosfo-tungstíco y/o silicotungstíco y sales ácidas, y diversos sólidos de tipo óxido metálico tal como óxido de tántalo  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , óxido de niobio  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , óxido de titanio  $\text{TiO}_2$ , circonia  $\text{ZrO}_2$ , óxido de estaño  $\text{SnO}_2$ , sílice  $\text{SiO}_2$  o silico-aluminato  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , impregnado con funciones ácidas tales como borato  $\text{BO}_3$ , sulfato  $\text{SO}_4$ , tungstato  $\text{WO}_3$ , fosfato  $\text{PO}_4$ , silicato  $\text{SiO}_2$  o molibdato  $\text{MoO}_3$ .

40 De acuerdo con otra realización, el primer catalizador comprende una fase activa ácida, tal como un ácido mineral, un ácido sólido, una zeolita ácida o un óxido metálico ácido.

45 De acuerdo con otra realización, la fase activa del primer catalizador comprende un ácido mineral, tal como  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . La fase activa también puede comprender un sólido ácido, tal como alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Además, el ácido sólido puede ser una zeolita ácida, es decir, la forma H de las zeolitas, tal como H-mordenita, H-Beta, H-ZSM-5 etc) o un óxido de metal de transición ácido, tal como ácido molibdico ( $\text{MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), ácido tungstíco ( $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) y ácido vanádico ( $\text{H}_3\text{VO}_4$ ).

Se puede montar o depositar la fase activa sobre un material de soporte. Si la fase activa comprende un ácido mineral, entonces se prefiere el montaje de la fase activa sobre el material de soporte. Si la fase activa comprende un óxido metálico, entonces es preferible la deposición de la fase activa sobre el material de soporte. El material de soporte puede comprender o incluso consistir en sílice ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carbono o  $\text{ZrO}_2$ .

5 De acuerdo con una realización, el primer catalizador comprende o incluso consiste en  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sobre un soporte de  $\text{ZrO}_2$ . Se ha comprobado que  $\text{WO}_3$  sobre  $\text{ZrO}_2$  es eficaz para producir acroleína a partir de glicerol, con una conversión casi completa de glicerol en acroleína con muy escasos o nulos sub-productos. Este catalizador también muestra una estabilidad a largo plazo buena, con escasa deposición de carbono y se encuentra comercialmente disponible para otro uso.

10 Cuando el primer catalizador comprende o incluso consiste en  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sobre un soporte de  $\text{ZrO}_2$ , es posible maximizar la conversión de glicerol en acroleína, ya que el rendimiento de acroleína determina el posible rendimiento del hidrocarburo.

En la conversión de glicerol en acroleína, se puede proporcionar el glicerol en forma de mezcla con agua. Preferentemente, se puede proporcionar la mezcla de glicerol/agua en fase gas. Por consiguiente, se puede precalentar y/o evaporar la mezcla de glicerol/agua antes de la conversión de glicerol en acroleína.

15 De acuerdo con una realización, se convierte glicerol en acroleína en un primer reactor, que comprende el primer catalizador. En dicha realización, se puede proporcionar el glicerol al primer reactor, que comprende un primer catalizador, en forma de mezcla con agua. Preferentemente, se proporciona la mezcla de glicerol/agua al reactor, que comprende el primer catalizador, en fase gas. Por consiguiente, se puede precalentar y/o evaporar la mezcla de glicerol/agua antes de suministrarla al primer reactor.

20 Además, la deshidratación de glicerol para formar acroleína es una reacción endotérmica y, de este modo, puede resultar ventajoso proporcionar glicerol, opcionalmente mezclado con agua, precalentado.

El contenido de glicerol en la mezcla de glicerol/agua puede variar. El contenido de glicerol puede ser de 1 a 75 % en peso, tal como de 10 a 50 % en peso o de 15 a 30 % en peso.

25 La concentración de glicerol no debería ser demasiado elevada, con el fin de evitar reacciones espurias, tales como la formación de éteres, o residuos tales como componentes de tipo alquitrán y coque; o reacciones entre la acroleína producida y el glicerol. Además, la disolución de glicerol no debería ser demasiado diluida, teniendo en cuenta la energía que se requiere para precalentar y evaporar la mezcla de glicerol/agua.

30 Se puede ajustar la concentración de la disolución de glicerol por medio de reciclaje del agua producida por medio de la reacción. Con el fin de reducir los costes de transporte y almacenamiento de glicerol, se puede proporcionar éste en forma de disolución acuosa concentrada de 40 a 100 % en peso de glicerol, dilución hasta el contenido óptimo antes de llevar a cabo la conversión en acroleína por medio de reciclaje de parte del vapor y/o agua producido en diversas reacción(es) del método.

35 La temperatura de la mezcla de glicerol/agua, cuando se proporciona, puede ser de 100 a 600 °C, tal como de 200 a 400 °C, o de 250 a 350 °C.

El glicerol se puede convertir en acroleína a una temperatura de 100 a 600 °C, tal como de 200 a 400 °C o de 250 °C a 350 °C. Preferentemente, el glicerol se convierte en acroleína a una temperatura de 250 °C a 350 °C. Dentro de este intervalo de temperatura, se mejora la selectividad frente a acroleína.

40 En una realización que comprende un primer reactor que comprende el primer catalizador, se puede dotar al primer reactor con un medio de control de temperatura, tal como un medio de calentamiento y enfriamiento. De acuerdo con una realización, el primer reactor está equipado con superficie(s) interna(s) de calentamiento y/o enfriamiento. Dicha(s) superficie(s) se puede(n) usar para mejorar las condiciones de reacción, manteniendo la temperatura dentro del reactor que comprende el primer catalizador a la temperatura deseada, tal como dentro del intervalo de 250 °C a 350 °C.

45 La temperatura de la mezcla de glicerol/agua, cuando se proporciona, deber ser menor que la temperatura a la cual se convierte el glicerol en acroleína. Además, la temperatura de la mezcla de glicerol/agua, cuando se proporciona, puede ser mayor que la temperatura a la cual se convierte el glicerol en acroleína.

50 En una realización, la temperatura de la mezcla de glicerol/agua, cuando se proporciona a un reactor que comprende el primer catalizador, puede ser menor que la temperatura dentro del reactor que comprende el primer catalizador. Además, la temperatura de la mezcla de glicerol/agua, cuando se proporciona a un reactor que comprende el primer catalizador, puede ser mayor que la temperatura dentro del reactor que comprende el primer catalizador.

De acuerdo con una realización, el equilibrio térmico total y/o el equilibrio total de un primer reactor, que comprende el primer catalizador, determina si es preferible que la temperatura de la mezcla de glicerol/agua, cuando se

proporciona, sea menor que la temperatura a la cual se convierte el glicerol en acroleína o si es preferible que la temperatura de la mezcla de glicerol/agua, cuando se proporciona, sea mayor que la temperatura a la cual se convierte el glicerol en acroleína.

5 Dado que la deshidratación de conversión de glicerol es un proceso endotérmico, es preciso suministrar calor con el fin de mantener una temperatura constante para la conversión de glicerol en acroleína. Una forma de suministrar calor es proporcionar calor a partir de otros procesos exotérmicos, tales como reacciones de hidrogenación. Por consiguiente, se puede transferir el calor desde el(los) proceso(s) exotérmico(s) a través del uso del intercambio de calor.

10 En una realización que comprende un primer reactor que comprende el primer catalizador, se tiene que proporcionar calor al reactor, si se tiene que mantener la temperatura dentro de dicho reactor, ya que la deshidratación de glicerol es un proceso endotérmico. Una forma de suministrar calor es proporcionar calor procedente de otros procesos exotérmicos, tales como reacciones de hidrogenación. Por consiguiente, el calor procedente de proceso(s) exotérmico(s) se puede transferir a través del uso de intercambio de calor.

15 Si tiene lugar más de un proceso en el mismo reactor, se puede eliminar, o al menos reducir, la necesidad de transferir calor procedente de un proceso exotérmico hasta el proceso de hidratación endotérmico. Similarmente, dicha configuración puede reducir o incluso eliminar las necesidades de enfriamiento de un proceso exotérmico.

De acuerdo con una realización, la conversión de glicerol en acroleína se lleva a cabo en fase gas. Posteriormente, preferentemente se convierte el glicerol en acroleína a una presión de 0,1 a 100 bar, tal como de 1 a 40 bar, o de 2 a 10 bar.

20 De acuerdo con una realización, la conversión de glicerol en acroleína se lleva a cabo en fase gas a una temperatura de 250 °C a 350 °C y a una presión de 2 a 10 bar.

Se pueden usar diversas tecnologías de proceso en la operación de un reactor que comprende uno o más catalizadores. Como se sabe por parte del artesano experto, dichas tecnologías, sin limitaciones, incluyen un proceso de lecho fijo, un proceso de lecho fluidizado o un proceso de lecho fluidizado circulante.

25 La selección del proceso óptimo es en base a diversos criterios; el proceso de lecho fijo tiene la ventaja de la simplicidad; el proceso de lecho fluidizado hace posible descargar de forma continua el catalizador gastado y recargar de forma permanente el catalizador nuevo sin detener la producción, con la posibilidad de mantener el carácter isotérmico. El proceso de lecho fluidizado circulante tiene la ventaja de optimizar la selectividad de reacción, introduciendo de forma permanente el catalizador recién regenerado en el reactor, al tiempo que se compensa el intercambio de energía entre el reactor y el regenerador.

30

Se puede regenerar el primer catalizador a través de tratamiento con oxígeno, hidrógeno o por medio de otros tratamientos tales como lavado con disolventes y/o tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

35 El glicerol a usar en el proceso puede originarse a partir de la producción de biodiesel, tal como la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos a partir de acilgliceroles. Como existe una demanda creciente de combustibles no fósiles, ha aumentado la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos y, con ello, también el sub-producto glicerol.

40 Una alternativa al uso de glicerol que se origina a partir de trans-esterificación o hidrólisis de triglicéridos, con el fin de obtener ácidos grasos o ésteres de éstos, es el uso de glicerol producido por algas o microorganismos. Por medio de la utilización de algas que producen glicerol o bacterias o levaduras que producen glicerol, se puede producir glicerol a partir de dióxido de carbono y luz solar (algas o protozoos) o a partir de azúcar o materiales celulósicos (microorganismos).

45 Debido a que el glicerol se puede alimentar en el reactor, que comprende el primer catalizador, en forma de mezcla con agua, no es necesario separar el glicerol del caldo, en el cual se produce el glicerol por medio de las algas que producen glicerol o el microorganismo que produce glicerol, tal como levaduras. En lugar de ello, se puede separar el hidrocarburo que comprende dos o tres átomos de carbonos a partir del agua. Normalmente, dicha separación resulta mucho más apropiada, ya que existe una diferencia grande en cuanto al punto de ebullición.

A modo de ejemplo, se puede producir glicerol a partir de CO<sub>2</sub> y luz solar por medio del uso de algas, por ejemplo, de la familia de *Dunaliella* (Aharon Oren. "A hundred years of *Dunaliella* research: 1905-2005". *Saline System* 2005, 1:2 (doi: 10.1186/1746-1448-1-2)).

50 Esto se puede llevar a cabo en cualquier tipo de reactor, tal como un estanque abierto o un foto-birreactor. Se prefiere el foto-birreactor debido a una mayor productividad.

Además, el dióxido de carbono atrapado por las algas puede, al menos parcialmente, originarse a partir de dióxido de carbono producido en forma de sub-producto en diversos procesos de acuerdo con las realizaciones de la presente invención. Dichos procesos pueden incluir reacciones de conversión agua-gas y combustiones para

generar calor.

Debido a que los cultivos de algas que producen glicerol requieren elevadas concentraciones de agua salina para sobrevivir, no existen contaminaciones, por ejemplo, procedentes de algas competidoras ya que no sobreviven. Además, no existe competición alguna por el agua dulce o costes para la desalinización del agua. Se puede separar el glicerol del residuo de algas usando presión osmótica (disminución rápida de la salinidad del disolvente).

Además, existen varios microorganismos que producen glicerol a partir de diversas materias primas.

Por ejemplo, se sabe que *Pichina Farinosa* produce glicerol a partir de glucosa. Se puede encontrar un listado completo de levaduras, mohos, algas, protozoos y bacterias que producen glicerol en: Taherzadeh, M.J., Adler, L., Lidén, G: Strategies for enhancing fermentative production of glycerol - a review. Enzyme and Microbial Technology. 2002, Vol. 31. Las concentraciones toleradas presentadas en el caldo son de aproximadamente 15 a 30 % en peso, es decir, se adaptan muy bien para su alimentación directa al reactor que comprende los primeros catalizadores, una vez que se han retirado los microorganismos, tal como por medio de filtración. Se pueden retirar los microorganismos por medio de descomposición térmica del caldo y filtración simple para retirar los residuos.

La eliminación de la necesidad de separar el glicerol producido del agua es importante, ya que la recuperación de glicerol es un factor limitante en la comercialización de los procesos de fermentación. Además, las concentraciones y los rendimientos elevados implican que la producción de glicerol sea más ventajosa en comparación con la fermentación de etanol en la producción de hidrocarburos apropiados como combustibles a partir de fuentes renovables. De forma análoga al etanol, el glicerol puede usar biomasa celulósica como sustrato, siguiendo los métodos de pretratamiento similares como en la fermentación de etanol, pero con microorganismos diferentes.

Una realización de la presente invención se refiere al uso de una mezcla de glicerol y agua producida por medio de algas y/o microorganismos en forma de materias primas para la producción de al menos un hidrocarburo que comprende dos o tres átomos de carbono, en el que el hidrocarburo únicamente comprende átomos de carbono e hidrógeno.

De acuerdo con una realización, se puede convertir la acroleína formada a través del uso del primer catalizador en al menos un hidrocarburo que comprende dos o tres átomos de carbono, en el que el hidrocarburo únicamente comprende átomos de carbono e hidrógeno, por medio del uso del segundo catalizador, o por medio del uso de un segundo, tercero y opcionalmente un cuarto catalizador.

Los segundos catalizadores pueden estar seleccionados entre catalizadores que catalizan reacciones de hidrogenación, des-carbonilación y/o conversión-agua-gas.

El tercer catalizador puede estar seleccionado entre catalizadores que catalizan reacciones de des-hidratación y/o reacciones de hidrogenación.

El cuarto catalizador puede estar seleccionado entre catalizadores que catalizan reacciones de hidrogenación.

Las hidrogenaciones son reacciones, en las cuales los compuestos se reducen por medio de la adición de hidrógeno elemental. Normalmente, la reacción de hidrogenación incluye la adición de hidrógeno sobre un enlace doble o triple carbono-carbono. Además, puede resultar posible la adición de hidrógeno sobre un enlace doble carbono-oxígeno, es decir, un carbonilo, tal como la reducción de un aldehído o una cetona para formar un alcohol primario o secundario, respectivamente.

Las reacciones de descarbonilación son reacciones en las cuales se escinde un átomo de carbono con al menos un enlace con al menos un oxígeno, por ejemplo, un carbono de carbonilo, tal como un grupo formilo o carboxi. El carbono se puede escindir en forma de monóxido de carbono o como dióxido de carbono.

De acuerdo con una realización, las reacciones de descarbonilación se refieren a la retirada de un grupo formilo de una molécula, normalmente por medio de la emisión de monóxido de carbono o dióxido de carbono.

De acuerdo con otra realización, las reacciones de descarbonilación se refieren a la retirada de un grupo carboxilo, normalmente por medio de la emisión de dióxido de carbono. Dicha retirada de un grupo carboxilo también se puede denominar des-carboxilación. Las reacciones de des-carboxilación pueden también denominarse reacciones, en las cuales se escinde la parte de carbonilo y la parte de alcohol ligado del éster de ácido carboxílico.

De acuerdo con otra realización, las reacciones de des-carbonilación también se refieren a la escisión de un alcohol primario, para formar un compuesto que comprende un carbono menos, tal como la formación de etano a partir de propanol.

La reacción de conversión de agua y gas (WGS) es una reacción química en la cual el monóxido de carbono reacciona con agua para formar dióxido de carbono e hidrógeno.

Las reacciones de deshidratación son reacciones en las cuales se elimina agua de una molécula. Un ejemplo común

de una reacción de des-hidratación es la conversión de un alcohol en el alqueno correspondiente. Otro ejemplo es la conversión de glicerol en acroleína. Realmente, esta conversión incluye la eliminación de dos moles de agua por cada mol de acroleína formado.

5 De acuerdo con una realización, el segundo catalizador puede estar seleccionado entre catalizadores que catalizan reacciones de des-carbonilación. Se puede usar un catalizador que cataliza reacciones de des-carbonilación para formar eteno a partir de acroleína. Se puede hidrogenar eteno hasta etano, si el segundo catalizador, además de las reacciones de descarbonilación, también cataliza las reacciones de hidrogenación y si se suministra hidrógeno. Si el  
10 segundo catalizador no cataliza reacciones de hidrogenación, se puede usar un tercer catalizador que catalice reacciones de hidrogenación para hidrogenar eteno hasta formar etano, si se suministra hidrógeno. Se puede suministrar hidrógeno por medio de una reacción WGS, convirtiendo el monóxido de carbono escindido y el agua en hidrógeno y dióxido de carbono.

15 De acuerdo con una realización, el segundo catalizador puede estar seleccionado entre catalizadores que catalizan reacciones de conversión-agua-gas (WGS), hidrogenación y des-carbonilación. Sorprendentemente, se ha comprobado que un ejemplo de dicho catalizador es un catalizador que comprende Pt sobre  $\text{CeO}_2$ . La proporción de Pt con respecto a  $\text{CeO}_2$  puede ser de 0,1 a 10 % en peso, tal como de 1 a 5 % en peso. Además, al menos 75 % en peso, tal como al menos 85 % en peso, o incluso al menos 95 % en peso, del segundo catalizador, puede ser Pt sobre  $\text{CeO}_2$ .

20 Se sabe que Pt sobre  $\text{CeO}_2$  cataliza las reacciones WGS. No obstante, la catálisis de la reacción de descarbonilación fue un descubrimiento sorprendente. Además, se sabe bien que Pt cataliza reacciones de hidrogenación. Debido a que se ha comprobado que Pt sobre  $\text{CeO}_2$  cataliza reacciones tanto de des-carbonilación como WGS, no es necesario suministrar hidrógeno externo para la hidrogenación de eteno con el fin de formar etano. El monóxido de carbono formado en la des-carbonilación de acroleína se convierte en hidrógeno en presencia de agua.

25 Una realización de la presente invención se refiere a un método de conversión de glicerol en etano o eteno. En dicha realización, el segundo catalizador debería catalizar las reacciones de des-carbonilación.

30 Una realización de la presente invención se refiere a un método de conversión de glicerol en etano. En dicho método primero se convierte glicerol en acroleína a través del uso de un primer catalizador que cataliza reacciones de des-hidratación, tal como un catalizador que comprende  $\text{WO}_3$  sobre un soporte de  $\text{ZrO}_2$ . La acroleína formada de este modo se convierte posteriormente en etano a través del uso de un segundo catalizador que cataliza reacciones de conversión-agua-gas (WGS), hidrogenación y descarbonilación, tal como un catalizador que comprende Pt sobre  $\text{CeO}_2$ .

35 Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que acroleína primero experimenta descarbonilación hasta eteno y monóxido de carbono (CO). Posteriormente, se hacen reaccionar CO y agua para formar hidrógeno y dióxido de carbono, es decir, una reacción de conversión-agua-gas. Posteriormente, se consume el hidrógeno formado en la hidrogenación de eteno hasta el etano formado.

40 Por medio del uso de un segundo catalizador que cataliza reacciones de conversión-agua-gas (WGS), hidrogenación y des-carbonilación, se puede producir etano a partir de glicerol en al menos 60 %, tal como al menos 80 % de rendimiento. A medida que el monóxido de carbono formado en la des-carbonilación de acroleína se convierte en hidrógeno y dióxido de carbono, no se forma monóxido de carbono tóxico, y no resulta necesario para ningún suministro externo de hidrógeno. Además, etano, al contrario que glicerol y otros alcoholes inferiores, se separa fácilmente del agua.

45 Como se ha comentado anteriormente, el subproducto principal de la formación de etano a partir de glicerol es ácido propanoico. Se puede formar en menos de 10 % de rendimiento a partir de glicerol. Sin quedar ligado a teoría alguna, se piensa que el propanol se forma a partir de una reacción entre hidrógeno, formado a través de una reacción WGS, y acroleína.

50 Shekar et al., en Surface Science 319, 1994, 298-314, han divulgado descubrimientos experimentales relacionados con la descarbonilación e hidrogenación de alcohol alílico puro y acroleína pura sobre Pd(110) a muy pequeña escala, mediante el uso de un cristal individual de Pd(110). Concluyen que, al contrario que los resultados anteriores para alcohol alílico, no existe evidencia alguna para la escisión C-O de ninguna fracción oxigenada C3 sobre Pd(110).

Si se usa un segundo catalizador que cataliza reacciones de conversión-agua-gas (WGS), hidrogenación y des-carbonilación y que proporciona hidrógeno, además de glicerol, el subproducto principal será propanol y monóxido de carbono. Sin quedar ligado a teoría alguna, se piensa que se forma propanol a partir de la reacción entre hidrógeno y acroleína. Se puede convertir propanol en propano o propeno.

55 Debido a que la deshidratación de glicerol hasta acroleína es una reacción endotérmica, mientras que la hidrogenación de eteno hasta etano es una reacción exotérmica, puede resultar ventajoso disponer tanto del primer

como del segundo catalizador presentes en el reactor, siendo el mismo reactor.

De acuerdo con otra realización, se puede convertir el glicerol en etano en el primer reactor que comprende un primer y un segundo catalizador. El primer catalizador puede ser un catalizador ácido, tal como un catalizador que comprende  $\text{WO}_3$  sobre  $\text{ZrO}_2$ , que cataliza reacciones de deshidratación. El segundo catalizador puede ser un catalizador, que cataliza reacciones de conversión-agua-gas (WGS), hidrogenación y des-carbonilación, tal como un catalizador que comprende Pt sobre  $\text{CeO}_2$ . La temperatura del primer reactor puede ser de 250 °C a 350 °C. Además, la presión puede ser de aproximadamente 3,5 a 4,5 bar, tal como de aproximadamente 4 bar. Se puede proporcionar glicerol al primer reactor en forma de mezcla con agua que tiene una concentración de glicerol de 15 a 30 % en peso. Además, la temperatura de la mezcla de glicerol/agua, cuando se proporciona al primer reactor, puede ser de 250 a 350 °C. La temperatura de la mezcla glicerol/agua, cuando se proporciona al primer reactor, puede ser menor que la temperatura del primer reactor. Además, el primer y el segundo catalizador están presentes en el mismo reactor. En dicha realización, se puede producir etano con al menos 80 % de rendimiento a partir de glicerol.

Si se utiliza un catalizador que cataliza reacciones de des-carbonilación, pero no, o al menos con un alcance muy limitado, reacciones de conversión-agua-gas (WGS) y/o hidrogenación, como segundo catalizador, se puede producir eteno en lugar de etano. De acuerdo con una realización, se pretende que el alcance limitado signifique menos de 10 %, tal como menos de 5 %, o incluso menos de 1 % del eteno formado se hidrogena para forma etano. Los ejemplos de catalizadores que catalizan reacciones de des-carbonilación, pero no, o al menos con un alcance muy limitado, reacciones de conversión-agua-gas (WGS) y/o hidrogenación son catalizadores que comprenden iridio o paladio, tal como catalizadores que comprenden Pd/ $\text{CeO}_2$ , como especie de catalizador. Para controlar el proceso, el parámetro de control principal es la composición del catalizador y la temperatura de operación. La temperatura de operación puede ser de 100 a 600 °C, tal como de 200 a 400 °C, o de 250 °C a 350 °C. Preferentemente, se convierte la acroleína en eteno a una temperatura de 250 °C a 350 °C. El rendimiento de eteno se puede producir a partir de glicerol en al menos 40 %, tal como al menos 50 % o incluso al menos 60 %.

En dicho proceso, uno de los subproductos principales es monóxido de carbono, que se puede usar para producir hidrógeno en una reacción WGS por separado. También se pueden usar monóxido de carbono e hidrógeno para producir hidrocarburos, por ejemplo, en un proceso Fischer-Tropsch.

En una realización, en la que el segundo catalizador cataliza des-carbonilación, la temperatura a la cual se convierte acroleína en etano y/o eteno puede ser de 100 a 600 °C, tal como de 200 a 400 °C, o de 250 °C a 350 °C. Además, la presión a la cual se convierte acroleína en etano y/o eteno, puede ser de 0,1 a 100 bar, tal como de 1 a 40 bar, o de 2 a 10 bar.

Una realización de la presente invención se refiere a un método de conversión de glicerol en propano o propeno. En dicho método el segundo catalizador puede estar seleccionado entre catalizadores que catalizan reacciones de hidrogenación. Además, dicho método puede también comprender un tercer catalizador, que puede estar seleccionado entre catalizadores que catalizan reacciones de des-hidratación. Opcionalmente, dicho método también comprende un cuarto catalizador, que puede estar seleccionado entre catalizadores que catalizan reacciones de hidrogenación.

De acuerdo con una realización, que se refiere a un método de conversión de glicerol en propano o propeno, el segundo catalizador puede estar seleccionado entre catalizadores que catalizan reacciones de hidrogenación. Preferentemente, dicho segundo catalizador no debería catalizar reacciones de des-carbonilación o al menos catalizar reacciones de des-carbonilación con un alcance muy limitado. De acuerdo con una realización, se pretende que alcance limitado signifique que menos de 5 %, tal como menos de 1 % o incluso menos de 0,1 % de acroleína experimenta des-carbonilación. Un ejemplo entre otros de dicho catalizador, que cataliza reacciones de hidrogenación, pero en un sentido muy limitado reacciones de des-carbonilación, son catalizadores que comprenden Cu sobre  $\text{ZnO}_2$ . Estos catalizadores deberían ser de naturaleza tal que activen la reacción de hidrógeno con el enlace deseado objeto de saturación, sin activar la escisión del enlace carbono-carbono en cuestión. En dicha realización se puede convertir acroleína en propanol, si se proporciona hidrógeno al segundo catalizador. El propanol formado de este modo se puede convertir posteriormente en propano o propeno a través del uso de catalizadores adicionales, tales como un tercer, cuarto o incluso quinto catalizador.

De acuerdo con una realización, los catalizadores que catalizan reacciones de hidrogenación pueden estar seleccionados entre catalizadores que comprenden un metal del grupo del platino (Pt, Pd, Rh, Ru, Os e Ir), Ni o Cu. El catalizador puede estar sobre un soporte o no. Los soportes apropiados incluyen alúmina, sílice, carbono, una espinela, y otros materiales similares. Los catalizadores de hidrogenación apropiados se fabrican por parte de BASF Catalysts (Iselin, NJ), Johnson Matthey (Londres, Inglaterra), Sud-Chemie (Munich, Alemania), Topsoe (Lyngby, Dinamarca) y otros.

Por medio del uso de un catalizador de deshidratación, dicho catalizador que comprende  $\text{WO}_3$  sobre  $\text{ZrO}_2$  como tercer catalizador, se puede deshidratar propanol hasta propeno.

De acuerdo con una realización, el tercer catalizador, que cataliza reacciones de deshidratación, es un catalizador



- ácido. De acuerdo con otra realización, la fase activa del tercer catalizador comprende un ácido mineral, tal como  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3BO_3$ . La fase activa también puede comprender un ácido sólido, tal como alúmina ( $Al_2O_3$ ), dióxido de titanio ( $TiO_2$ ). Además, el ácido sólido puede ser una zeolita ácida, es decir, forma-H de zeolitas, tal como H-mordenita, H-Beta, H-ZSM-5 etc) o un óxido de metal de transición ácido, tal como ácido molíbdico ( $MoO_3 \cdot H_2O$ ), ácido tungstico ( $WO_3 \cdot H_2O$ ) y ácido vanádico ( $H_3VO_4$ ). Como se ha comentado anteriormente, también se puede formar propanol como subproducto en realizaciones, en las que etano es el producto principal y, de este modo, también se puede deshidratar hasta propeno.
- Mientras que propanol, que tiene casi el mismo punto de ebullición que agua, es difícil de separar del agua, propeno se separa de forma sencilla del agua. Desde la perspectiva de un combustible, se prefieren los combustibles gaseosos (etano/propano), ya que no tienen propiedades corrosivas en comparación con los correspondientes alcoholes.
- En un proceso en el que cual se forma propeno, se puede reducir la formación de propano como sub-producto por medio del suministro de hidrógeno en una proporción molar entre glicerol e hidrógeno de 1:4, tal como de 1:3 o 1:2,5, es decir, un ligero exceso estequiométrico. También se puede proporcionar hidrógeno en cantidad estequiométrica.
- Posteriormente, se puede hidrogenar propeno para formar propano, por medio del uso de un cuarto catalizador que cataliza la reacción de hidrogenación y por medio del suministro de hidrógeno.
- En un proceso en el cual se tiene que formar propano, se puede reducir el rendimiento de propeno como sub-producto por medio del suministro de hidrógeno en un exceso estequiométrico con respecto a glicerol. La relación molar entre glicerol e hidrógeno, cuando se tiene que suministrar hidrógeno en un exceso estequiométrico, debería ser mayor que 1:3, tal como 1:10, 1:8 o 1:6.
- Mientras que propanol, que tiene casi el mismo punto de ebullición que agua, es difícil de separar del agua, propano y propeno se separan de forma sencilla del agua.
- En una realización, en la que el segundo catalizador cataliza reacciones de hidrogenación, la temperatura a la cual acroleína experimenta hidrogenación, puede ser de 100 a 600 °C, tal como de 200 a 400 °C o de 250 °C a 350 °C. Además, la presión a la cual acroleína experimenta hidrogenación, puede ser de 0,1 a 100 bar, tal como de 1 a 40 bar, o de 2 a 10 bar.
- En una realización, en la que el tercer catalizador cataliza reacciones de des-hidratación, la temperatura a la cual propanol experimenta deshidratación puede ser de 100 a 600 °C, tal como de 150 a 400 °C, o de 150 °C a 350 °C. Además, la presión a la cual propanol experimenta deshidratación, puede ser de 0,1 a 100 bar, tal como de 1 a 40 bar, o de 2 a 10 bar.
- En una realización, en la que el cuarto catalizador cataliza reacciones de hidrogenación, la temperatura a la cual propeno experimenta hidrogenación puede ser de 100 a 600 °C, tal como de 150 a 400 °C, o de 150 °C a 350 °C. Además, la presión a la cual propeno experimenta hidrogenación, puede ser de 0,1 a 100 bar, tal como de 1 a 40 bar, o de 2 a 10 bar.
- El hidrógeno usado en diferentes realizaciones divulgadas en la presente memoria, se puede proporcionar por medio de reformado de vapor de glicerol.
- Una realización se refiere a un método como se divulga en la presente memoria, que además comprende la etapa de proporcionar hidrógeno.
- De acuerdo con una realización, los catalizadores que catalizan reacciones de conversión de agua y gas pueden estar seleccionados entre catalizadores basados en Fe/Cr, Cu/ZnO, Pt/Ce y sulfuros de Co/Mo. Los catalizadores que catalizan reacciones de conversión de agua y gas tienen como resultado diferentes requisitos de temperatura para la reacción. Por ejemplo, las temperaturas de operación normales cuando se emplea catalizador de Fe/Cr son mayores que aproximadamente 350 °C, mientras que para Cu/ZnO son normalmente de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 300 °C, y las de Pt/Ce son normalmente de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 500 °C. Algunos de los catalizadores requieren la presencia de sustancias químicas adicionales o agentes para mantener la actividad. Por ejemplo, los sulfuros de Co/Mo requieren la presencia de azufre en la corriente de reacción para mantener la actividad. En determinadas realizaciones, estos agentes se pueden añadir a la mezcla de reacción, se pueden transportar desde una etapa de procesado anterior con uno de los reactivos, tal como por ejemplo, sulfatos o ácido sulfúrico que estén presentes en una corriente de alimentación de glicerol tras la transesterificación catalizada por ácido con ácido sulfúrico, o el agente puede quedar fuera, y se lleva a cabo el suministro para la regeneración periódica del catalizador. El agente se puede retirar en una etapa de proceso de aguas abajo, o puede quedar en la corriente de producto. En algunas realizaciones, preferentemente el agente se recicla. A medida que se identifican los catalizadores, se pueden adivinar sus requisitos de temperatura de forma sencilla, y se pueden emplear en el proceso para la producción de alcohol.

Si el método de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria comprende más de un reactor, se puede proporcionar hidrógeno a cualquiera o a todos los citados reactores. Si la hidrogenación tiene lugar en un reactor posterior al primer reactor, puede resultar ventajoso proporcionar hidrógeno a este reactor y no al primer reactor, con el fin de evitar reacciones que formen sub-productos en el primer reactor.

- 5 Además, puede resultar ventajoso disponer de la posibilidad de controlar la presión de forma individual en los diferentes reactores, en caso de haber más de uno.

Se pueden combinar el primero, el segundo y posiblemente los catalizadores adicionales de diferentes formas.

En una realización, el primer y segundo catalizador están presentes en el mismo reactor, en forma de dos capas en un lecho catalítico. El segundo catalizador también se puede mezclar de forma gradual con el primer catalizador.

- 10 En un proceso en el que el primer catalizador cataliza una reacción endotérmica mientras que el segundo catalizador cataliza una reacción exotérmica, la transferencia de calor entre las reacciones es muy eficaz si los dos catalizadores se encuentran presentes en el mismo reactor.

- 15 Mientras que es posible disponer del primer y segundo catalizador sobre el mismo soporte, es preferible tener dos soportes diferentes. Debido a que las propiedades catalíticas se ven afectadas tanto por el metal catalítico como por el soporte, es preferible usar soportes diferentes. Cuando se tienen soportes diferentes, es posible lograr una catálisis más selectiva y, de este modo, reducir la formación de sub-productos.

Aunque los diferentes catalizadores estén presentes en un soporte por separado, como se ha comentado anteriormente, puede resultar ventajoso usar los catalizadores en formas mezcladas por vía mecánica, ya que se favorece la transferencia de calor.

- 20 También se pueden combinar catalizadores adicionales de diferentes formas, unas con respecto a las otras, pero también con respecto al primer y segundo catalizador.

En una realización, el primer y segundo catalizador están presentes en el mismo reactor, en forma de dos capas en un lecho catalítico. Además, el tercer y cuarto catalizador están presentes en el mismo reactor, pero separados del primer y segundo catalizador.

- 25 En una realización, el primer catalizador está presente en un primer reactor y el segundo y tercer catalizador en un segundo reactor, tal como dos capas en un lecho catalítico. El tercer catalizador también se puede mezclar de forma gradual con el segundo catalizador.

- 30 En una realización, el primer catalizador está presente en un primer reactor, el segundo catalizador está presente en un segundo reactor y el tercer y cuarto catalizador en un tercer reactor, en forma de dos capas en un lecho catalítico. El cuarto catalizador también puede mezclarse de forma gradual con el tercer catalizador.

Etano, eteno, propano y propeno son todos útiles como combustibles. Por consiguiente, una realización se refiere a un método de producción de etano, eteno, propano y/o propeno a partir de glicerol.

Especialmente eteno y propeno son útiles como monómeros en la preparación de polímeros. Por consiguiente, una realización se refiere a un método de producción de eteno y/o propeno a partir de glicerol.

- 35 El poder calorífico de etano y propano es bastante mayor que el correspondiente poder de eteno y propeno. Por consiguiente, una realización se refiere a un método de producción de etano y/o propano a partir de glicerol.

Otra realización se refiere al uso de un hidrocarburo, tal como etano, eteno, propano y/o propeno, obtenido por medio de un proceso divulgado en la presente memoria, como combustible. Dicho combustible se puede quemar para generar calor. Además, se puede usar como combustible en vehículos.

- 40 Otra realización se refiere al uso de un hidrocarburo saturado, tal como etano y/o propeno, obtenido por medio de un proceso divulgado en la presente memoria, como monómero en la preparación de polímeros.

La proporción de conversión de glicerol puede ser mayor de 80 %, tal como mayor de 90 %, mayor de 95 % o incluso mayor de 99 %. La proporción de conversión de glicerol puede ser esencialmente cuantitativa, es decir, se convierte glicerol hasta un valor por debajo del límite de detección.

- 45 Se puede convertir glicerol en una mezcla de diferentes hidrocarburos que comprende dos o tres átomos de carbono. No obstante, es preferible si el producto principal se produce con un rendimiento de más de 50 %, tal como más de 65 % o incluso más de 80 % a partir de glicerol.

- 50 La producción de un hidrocarburo individual que comprende dos o tres átomos de carbono, tal como etano, eteno, propano o propeno, con elevado rendimiento facilita la purificación de la mezcla producto, que comprende al menos un hidrocarburo que comprende dos o tres átomos de carbono y agua.

Además, mientras la separación de glicerol a partir de agua consume energía y es difícil, debido a las propiedades hidrófilas y el elevado punto de ebullición del glicerol, la separación de los hidrocarburos de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria, tal como etano, etano, propano y propeno, a partir de agua, resulta conveniente. Normalmente, se condensa agua y, de este modo, se separa del(de los) hidrocarburo(s) volátil(es). El calor liberado se puede usar para calentar, por ejemplo, la mezcla de glicerol/agua antes de la alimentación al reactor que comprende el primer catalizador.

Al contrario que los alcoholes monohídricos inferiores, los hidrocarburos que comprenden dos o tres átomos de carbono, en los cuales el hidrocarburo únicamente comprende átomos de hidrógeno y carbono, se separan fácilmente del agua. Por consiguiente, resulta altamente ventajoso disponer de un proceso en el que se convierte glicerol en un hidrocarburo si el producto se tiene que usar como combustible.

Se puede separar el hidrocarburo producido de los sub-productos a través de métodos conocidos por el artesano experto. Dichos métodos incluyen destilación, separación, adsorción con presión oscilante, lavado con amina y sus combinaciones.

De acuerdo con una realización, se puede reciclar el hidrógeno presente en la corriente producto que comprende al menos un hidrocarburo que comprende dos o tres átomos de carbono, en el que el hidrocarburo únicamente comprende átomos de carbono e hidrógeno. Dicho reciclaje se puede lograr a través del uso de una tecnología de adsorción con presión oscilante.

De igual forma, se pueden reciclar los sub-productos.

Como se ha comentado anteriormente, se puede reciclar el agua presente en la corriente producto. Además, se puede usar para diluir glicerol o la mezcla de glicerol/agua antes de convertir el glicerol en acroleína.

Además, se puede quemar selectivamente el hidrógeno presente en la corriente producto que comprende al menos uno hidrocarburo que comprende dos o tres átomos de carbono, usando un catalizador, tal como Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y oxígeno. Se puede usar el calor generado para calentar diversas corrientes del proceso de varias realizaciones.

En las reivindicaciones, el término "comprende/comprender" no excluye la presencia de otras especies o etapas. De manera adicional, aunque se pueden incluir características individuales en las diferentes reivindicaciones, de manera ventajosa, posiblemente éstas se pueden combinar, y la inclusión en las diferentes reivindicaciones no implica que la combinación de características no sea viable y/o ventajosa. Además, las referencias en singular no excluyen la pluralidad. Los términos "un", "uno", "primero", "segundo" etc no excluyen la pluralidad.

## Ejemplos

### 30 Abreviaturas

FID	Detector de Ionización de Llama
GC	Cromatografía de Gases
TCD	Detección por Conductividad Térmica
WGS	Conversión-agua-gas

Los ejemplos siguientes únicamente pretende ilustrar de forma adicional la invención y no se pretende que limiten el alcance de la misma que viene definido en las reivindicaciones adjuntas.

### General

La alimentación en todos los ejemplos siguientes consistió en una disolución acuosa de 20 % en peso de glicerol o 10 % en peso de acroleína. Se almacenó la disolución en un recipiente presurizado y se controló el caudal en la entrada por medio de un controlador de flujo másico. Se calentó el flujo de líquido de entrada y se vaporizó en un pre-calentador. En este momento, se podría haber introducido nitrógeno o hidrógeno en la corriente para facilitar la vaporización.

Dependiendo del experimento real, se usaron uno o más de los tres reactores en serie (véase más adelante). El catalizador de los diferentes reactores puede ser igual o diferente. Similarmente, la velocidad espacial en los diferentes reactores puede ser igual o diferente.

Tras abandonar el reactor final, se enfrió y condensó el gas en un condensador enfriado con agua. Posteriormente, se recogió la muestra líquida para el análisis. Se midió el gas condensable por medio de un medidor de flujo másico digital y se recogió una muestra de gas en bolsas de muestra.

Se llevó a cabo el análisis de líquido usando un cromatógrafo de gases Varian CP-3800 equipado con un inyector de división/no división 1177, una columna CP-wax 58/FFAP y un detector de ionización de llama. Se llevó a cabo el

análisis de gas permanente usando un cromatógrafo de gases Varian CP-4900, usando por un lado una columna 5A PLOT mol-sieve y por otro, una columna Pora Plot con dos detectores TCD.

5 La Figura 1 muestra un perfil de la configuración del experimento. La configuración comprende un depósito de nitrógeno 1 conectado a un recipiente presurizado 2 que comprende una mezcla de glicerol/agua o la mezcla de acroleína/agua que se pretende alimentar a un pre-calentador 3. También se conecta un depósito de hidrógeno 4 al pre-calentador 3. Tanto la conexión del depósito de hidrógeno 4 como el recipiente presurizado 2 están controlados por controladores de flujo másico 5 y 6. El precalentador 3 está conectado a un primer reactor 7. El primer reactor está conectado a un segundo reactor 8, que está conectado a un tercer reactor 9. El tercer reactor está conectado a un condensador 10, que puede enfriar el flujo de salida de los reactores. El flujo de salida puede dividirse en una corriente líquida 13 y una corriente gaseosa 14 en un enfriador 12. El flujo de la corriente gaseosa se puede medir por medio de un medidor de gas de flujo 15.

El precalentador 3 tuvo una longitud de 250 mm y un diámetro de 12 mm.

El primer reactor 7, que era un tubo-reactor, tuvo una longitud de 250 mm y un diámetro de 25 mm.

15 El segundo reactor 8, que era un tubo-reactor, tuvo una longitud de 250 mm y un diámetro de 12 mm y se equipó con una cinta térmica.

El tercer reactor 9, que era un tubo-reactor, tuvo una longitud de 250 mm y un diámetro de 35 mm.

El precalentador 3 y todos los reactores 7 a 9 estuvieron equipados con termopares en sus entradas y salidas.

#### *Ejemplo 1 - producción de etano con suministro externo de hidrógeno*

20 Se convirtió glicerol en etano sobre un lecho de catalizador con dos capas de catalizadores diferentes como se comenta a continuación.

En la primera capa se usaron 56 g de un primer catalizador, que consistió en 10 % en peso de  $WO_3$ , sobre un soporte de  $ZrO_2$  en granos de tamaño de malla metálica 20-30. En la parte superior de esto, se aplicó otra capa con 15 g de un segundo catalizador que consistió en 4 % en peso de Pt sobre  $CeO_2$  en forma de granos de tamaño de malla metálica 20-30.

25 La corriente líquida de entrada consistió en 20 % en peso de glicerol en la alimentación de agua al precalentador 3. También se alimentó una corriente gaseosa de 400 ml/min de hidrógeno al pre-calentador 3. Se precalentó la corriente líquida y se evaporó, hasta 300 °C, antes de penetrar en el primer reactor 7. Se mantuvo la entrada del reactor 1 a 320 °C y se aplicó una presión manométrica de 4 bar a los reactores 7-9. Se enfrió la corriente de salida en el condensador 10 y se condensó el agua en un enfriador. Se recogió la corriente líquida 13 en un recipiente de muestra, al tiempo que se recogió la corriente gaseosa 14 en una bolsa para gases Tedlar. Se analizó la muestra líquida con un GC equipado con FID y una columna-WAX para hidrocarburos (propanol, propanal, ácido propanoico, etc.). Se analizó la muestra gaseosa con un GC de dos canales equipado con TCD para el análisis de CO,  $CO_2$ , eteno, etano, etc.

En la Figura 2, se muestra el resultado para un experimento de cuatro horas.

35 Se convirtió todo el glicerol hasta un valor por debajo del límite de detección. El rendimiento de etano está por encima de 80 %, sin ninguna formación de eteno medible. Se debería formar monóxido de carbono más dióxido de carbono en una proporción de 1:1 con respecto a etano, pero debido a que existe ligeramente más  $CO+CO_2$  que etano formado, se indica que una pequeña parte de glicerol reacciona de acuerdo con un mecanismo diferente. Propanol es el único subproducto medible y se produce con un rendimiento de 15 %.

#### *Ejemplo 2 - producción de etano sin suministro externo de hidrógeno*

En este ejemplo se usaron las mismas condiciones y catalizadores que en el ejemplo 1, con la excepción de que no se añadió hidrógeno.

En las Figuras 3 y 4 se muestran los rendimientos de etano,  $CO_2$ , CO y ácido propanoico, en dos ensayos diferentes.

45 A pesar de la ausencia de hidrógeno añadido, el producto principal es etano, que se produce con elevada selectividad.

Sin quedar ligado a teoría alguna, se piensa que el hidrógeno necesario para la hidrogenación se produce internamente por medio de la reacción de CO con  $H_2O$ , formándose  $CO_2$  y  $H_2$ . La formación de etano, el elevado contenido de  $CO_2$  del gas y el bajo contenido de CO del gas avalan esta hipótesis.

50 Como se puede observar a partir del segundo ensayo, Figura 4, el proceso es estable en el tiempo, mostrando únicamente una variación menor en el rendimiento de las especies formadas.

*Ejemplo 3 - producción de eteno*

5 En este ejemplo se demostró la producción de eteno a partir de acroleína. Se introdujeron 11 g de catalizador de Pd/CeO<sub>2</sub> en forma de granos de tamaño de malla metálica 20-30 en el primer reactor 7. La alimentación fue de 18 g/h de 10 % en peso de acroleína en agua. Se añadió un flujo de vehículo de 100 ml/min de N<sub>2</sub> a la corriente en el pre-calentador 3. La temperatura de entrada en el primer reactor 7 fue de aproximadamente 300 °C y la presión total en los reactores 7 a 9 fue de 5 bar.

El resultado de un ensayo de 10 h se muestra en la Figura 5. Como se muestra, se forma etano sobre un catalizador nuevo no reducido, pero la formación de etano disminuye y en su lugar se forma eteno.

10 Si resulta crucial tener rendimientos iniciales elevados de etano, se puede reducir el catalizador *in-situ* o *ex-situ* por medio de medidas estándar.

*Ejemplo 4 - producción de propeno*

15 Se alimentó glicerol de 20 % en peso en agua al primer reactor 7 cargado con 30 g de un catalizador de deshidratación (WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, granos de tamaño de malla metálica 20-30, primer catalizador), con una tasa de 18 g/h e hidrógeno a un caudal de 400 ml/min. Se introdujeron 12 g de catalizador de hidrogenación (Cu/ZnO<sub>2</sub>, granos de tamaño de malla metálica 20-30, segundo catalizador) en el segundo reactor 8 y se introdujeron 30 g de catalizador de deshidratación (WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, granos de tamaño de malla metálica 20-30, tercer catalizador) en el tercer reactor 9. La presión total del sistema fue de 5 bar. Las temperaturas de entrada en los reactores 7 a 9 fueron de 280 °C, 270 °C y 208 °C, respectivamente.

El rendimiento de propeno, propano y el equilibrio de carbono total se muestran en la Figura 6.

20 Como sub-productos principales, exceptuando propano, están CO<sub>2</sub> y CO, parece que tiene lugar cierta des-carbonilación.

*Ejemplo 5 - producción de propano*

25 Se alimentó glicerol de 20 % en peso en agua al primer reactor 7 cargado con 30 g de un catalizador de deshidratación (WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, granos de tamaño de malla metálica 20-30, primer catalizador), con una tasa de 18 g/h. También se alimentó una corriente de hidrógeno (400 ml/min) al primer reactor 7. Se introdujeron 12 g de catalizador de hidrogenación (Cu/ZnO<sub>2</sub>, granos de tamaño de malla metálica 20-30, segundo catalizador) en el segundo reactor 8. Se introdujeron 30 g de catalizador de deshidratación (WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, granos de tamaño de malla metálica 20-30, tercer catalizador) en el tercer reactor 9 y 12 g de un catalizador de hidrogenación (Cu/ZnO<sub>2</sub>, granos de tamaño de malla metálica 20-30, cuarto catalizador). La presión total del sistema fue de 5 bar. Las temperaturas de entrada en los reactores 7 a 9 fueron de 280 °C, 270 °C y 208 °C, respectivamente.

30 El rendimiento de propano, diversos sub-productos y el equilibrio carbono total se muestran en la Figura 7.

Como se puede observar en la Figura 7, se produjo propano con un valor medio de más de 50 % de rendimiento a partir de glicerol. El sub-producto principal fue etano, que se produjo con menos de 25 % de rendimiento. Exceptuando CO<sub>2</sub>, todos los otros sub-productos estuvieron presentes únicamente en cantidades muy reducidas.

35

**REIVINDICACIONES**

- 1.-Un método de producción de un hidrocarburo que comprende dos o tres átomos de carbono a partir de glicerol, en el que el hidrocarburo únicamente comprende átomos de carbono e hidrógeno, y en el que el método comprende las etapas de:
- 5           proporcionar glicerol;
- convertir glicerol en acroleína a través del uso de un primer catalizador, que cataliza reacciones de deshidratación; y
- 10           convertir la acroleína formada en el hidrocarburo que comprende dos o tres átomos de carbono, a través del uso de un segundo catalizador que cataliza reacciones de des-carbonilación, o a través del uso de un segundo catalizador que cataliza reacciones de hidrogenación y un tercer catalizador que cataliza reacciones de des-hidratación.
- 2.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el hidrocarburo es etano o eteno y en el que el segundo catalizador cataliza reacciones de des-carbonilación.
- 15           3.- El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el hidrocarburo es etano y en el que el segundo catalizador está seleccionado entre catalizadores que catalizan reacciones de conversión agua-gas (WGS), hidrogenación y des-carbonilación.
- 4.- El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el segundo catalizador comprende Pt sobre CeO<sub>2</sub>.
- 5.- El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer y segundo catalizadores están presentes en un primer reactor, siendo el mismo reactor.
- 20           6.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende la etapa de:
- proporcionar hidrógeno, en el que el hidrocarburo es propano o propeno y en el que el segundo catalizador cataliza reacciones de hidrogenación y el tercer catalizador cataliza reacciones de des-hidratación.
- 7.- El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el hidrocarburo es propano y en el que se proporciona hidrógeno en un exceso estequiométrico con respecto a glicerol.
- 25           8.- El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el glicerol se proporciona en forma de mezcla con agua y la concentración de glicerol en la mezcla de glicerol y agua es de 1 a 75 % en peso.
- 9.- El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la temperatura de la mezcla de glicerol/agua, cuando se proporciona, es de 200 a 400 °C, y en el que el glicerol se convierte en acroleína a una temperatura de 200 a 400 °C, y a una presión de 2 a 10 bar.
- 30           10.- El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer catalizador es un catalizador ácido que comprende WO<sub>3</sub> sobre un soporte de ZrO<sub>2</sub>.
- 11.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que
- dicho hidrocarburo es etano;
- dicho primer catalizador es un catalizador ácido;
- 35           - dicho segundo catalizador es un catalizador que comprende Pt sobre CeO<sub>2</sub>;
- se proporciona glicerol en forma de mezcla con agua, tal como una mezcla que tiene una concentración de glicerol de 15 a 30 % en peso;
- la temperatura a la cual se convierte glicerol en acroleína y acroleína en etano es de 250 °C a 350 °C.
- la presión a la cual se convierte glicerol en acroleína y acroleína en etano es de 3,5 a 4,5 bar;
- 40           - la temperatura de la mezcla de glicerol/agua cuando se proporciona es de 250 a 350 °C;
- y
- dicho primer y segundo catalizador están presentes en el mismo reactor.
- 12.- El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicho primer catalizador es un catalizador ácido que comprende WO<sub>3</sub> sobre ZrO<sub>2</sub>.

13.- El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 8 a 10, en el que el hidrocarburo es eteno y el segundo catalizador es un catalizador que comprende Pd/CeO<sub>2</sub> como la especie catalizadora.

14.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:

5 se proporciona glicerol en forma de mezcla con agua en fase gas, presentando dicha mezcla una temperatura de 200 a 400 °C;

se convierte glicerol en acroleína a una temperatura de 200 °C a 400 °C y una presión de 2 a 10 bar;

el método comprende además la etapa de proporcionar hidrógeno en exceso estequiométrico con respecto a glicerol;

el hidrocarburo es propano; y

10 se convierte acroleína en propano, a través del uso de;

un segundo catalizador que cataliza reacciones de hidrogenación, comprendiendo dicho segundo catalizador Cu sobre ZnO<sub>2</sub>, para convertir acroleína en propanol;

un tercer catalizador que cataliza reacciones de des-hidratación, para convertir propanol en propeno; y

un cuarto catalizador que cataliza reacciones de hidrogenación, para convertir propeno en propano.

15 15.- El método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicho tercer catalizador comprende WO<sub>3</sub> sobre ZrO<sub>2</sub> y dicho cuarto catalizador es un catalizador que comprende un metal del grupo de platino.

Fig. 1

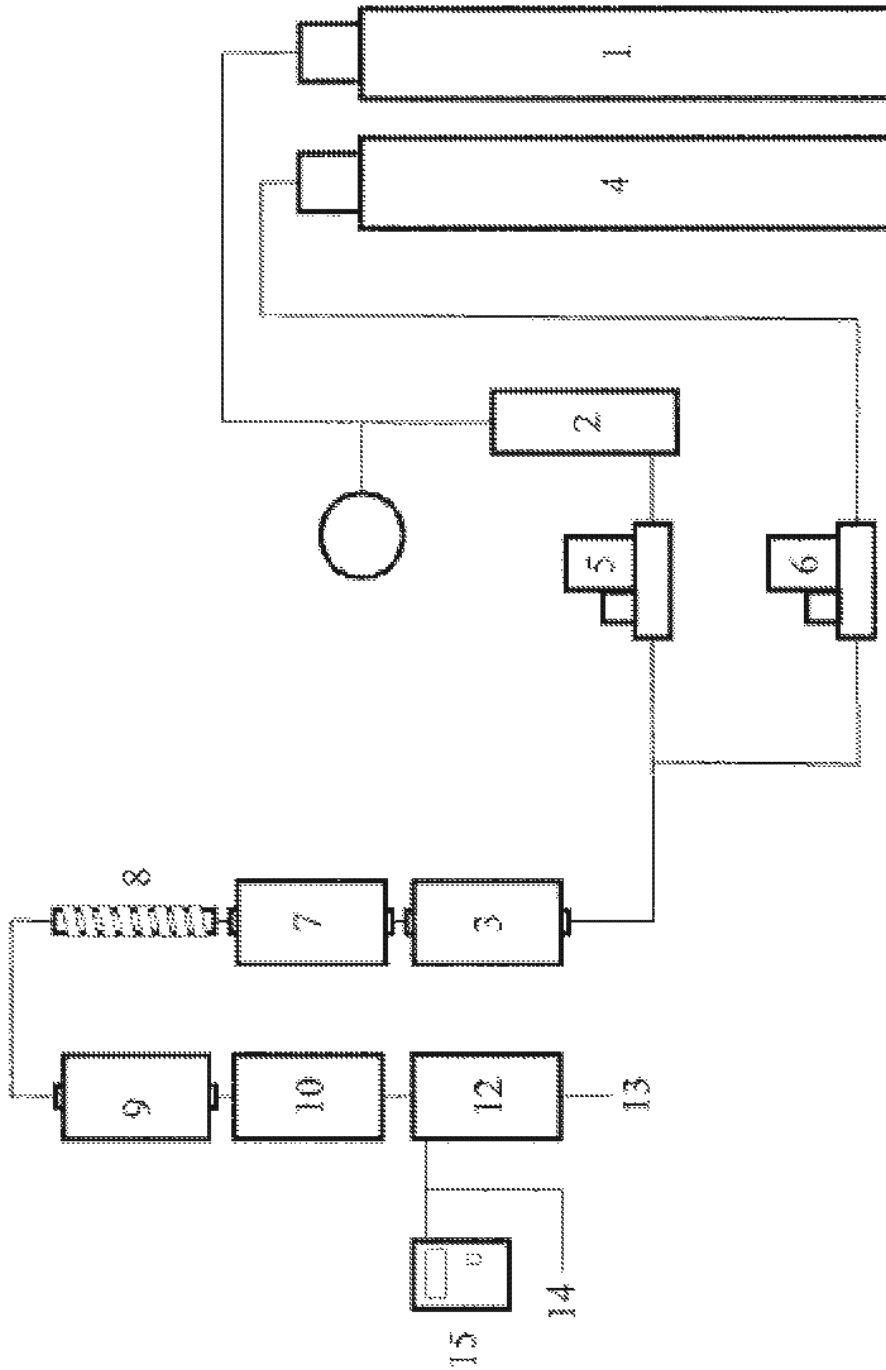




Fig. 2

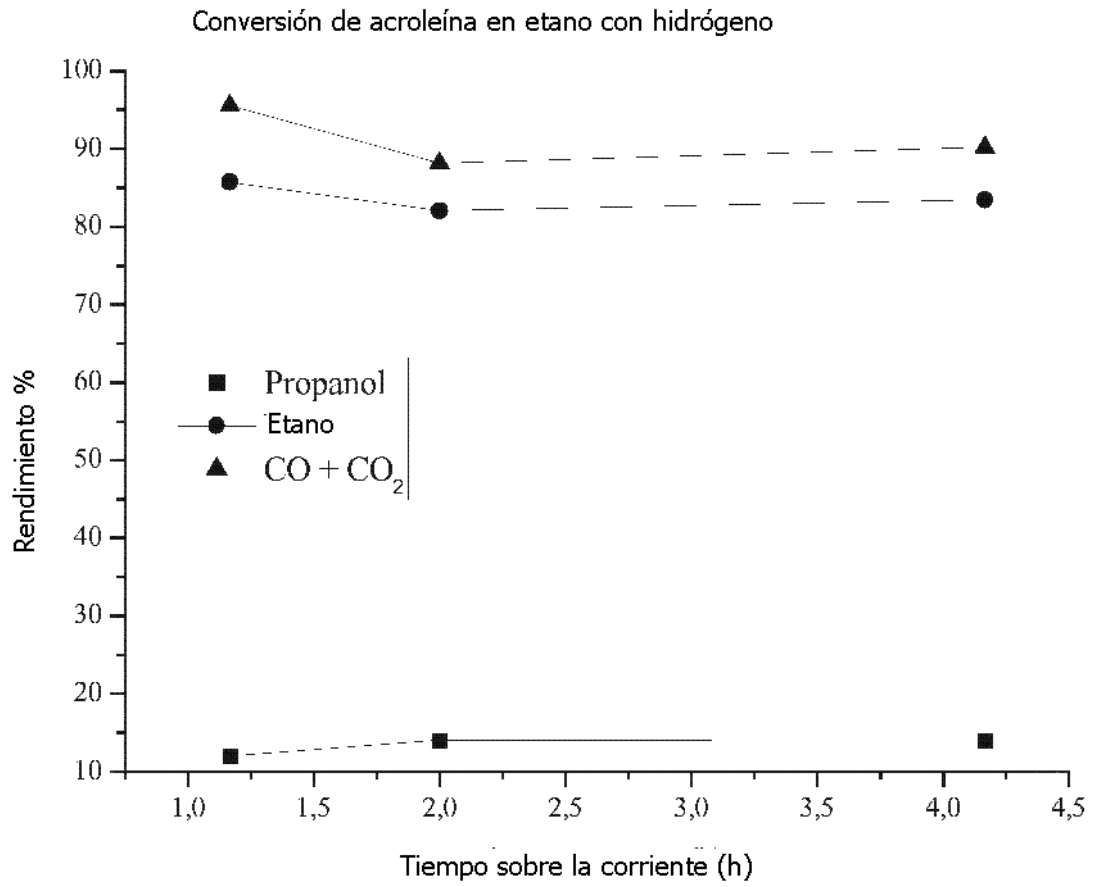


Fig. 3

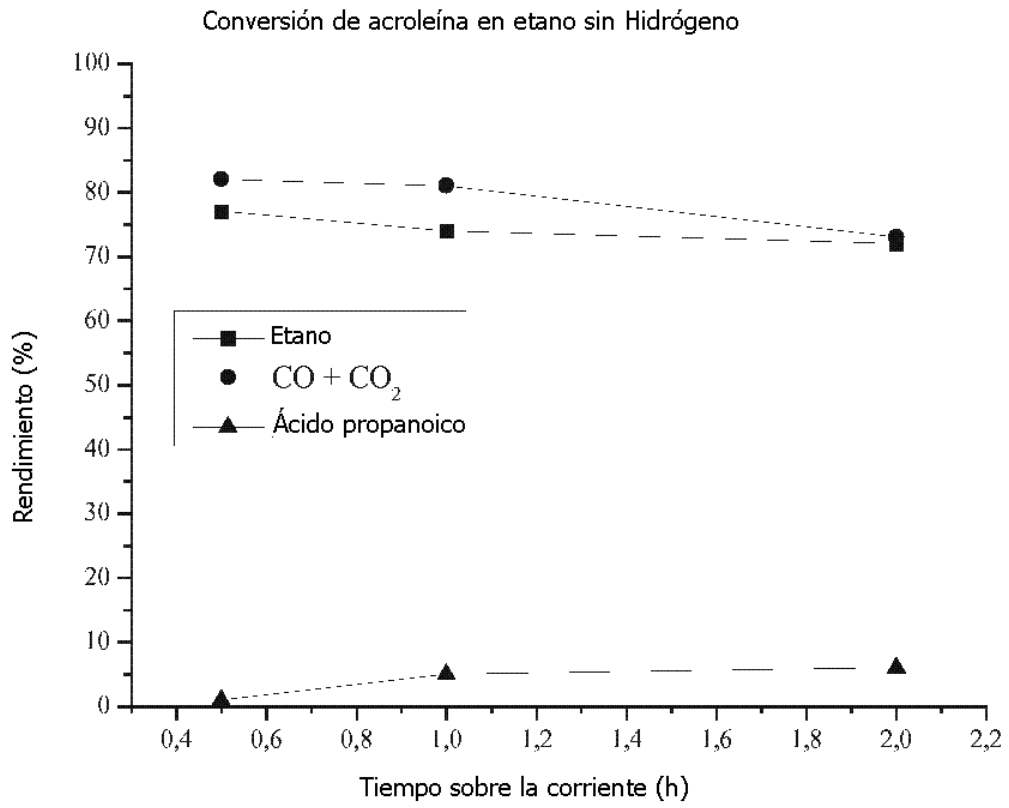


Fig. 4

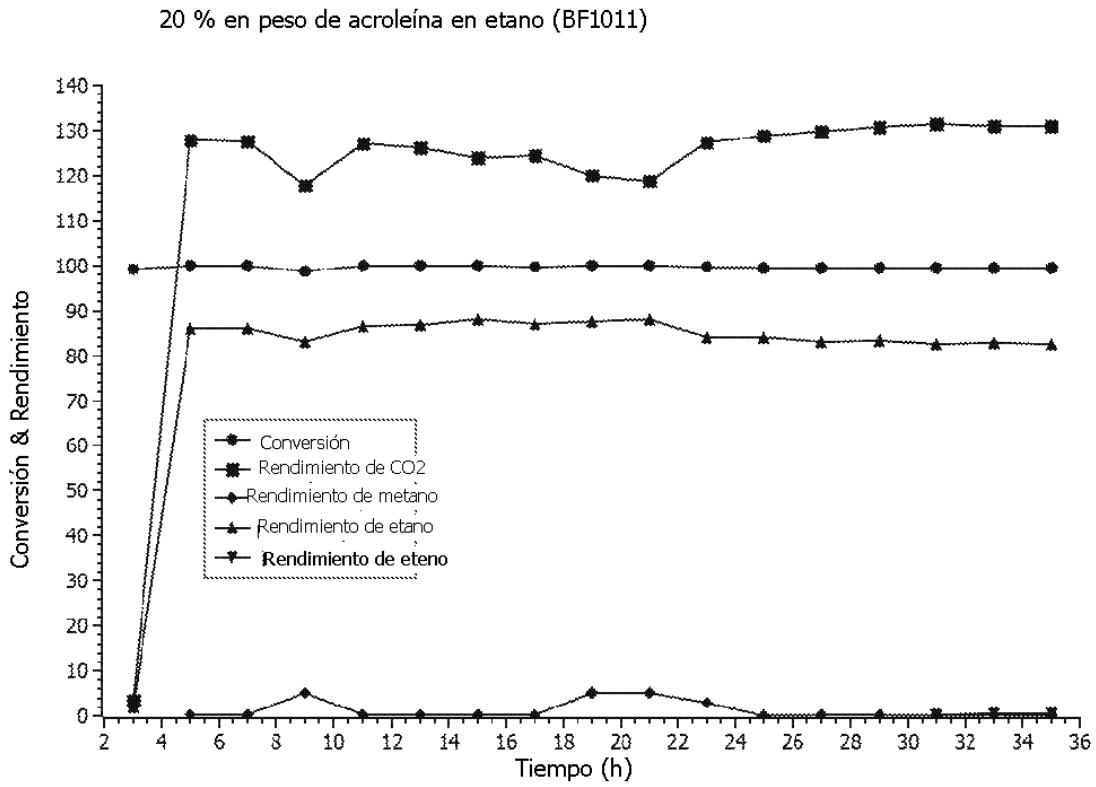


Fig. 5

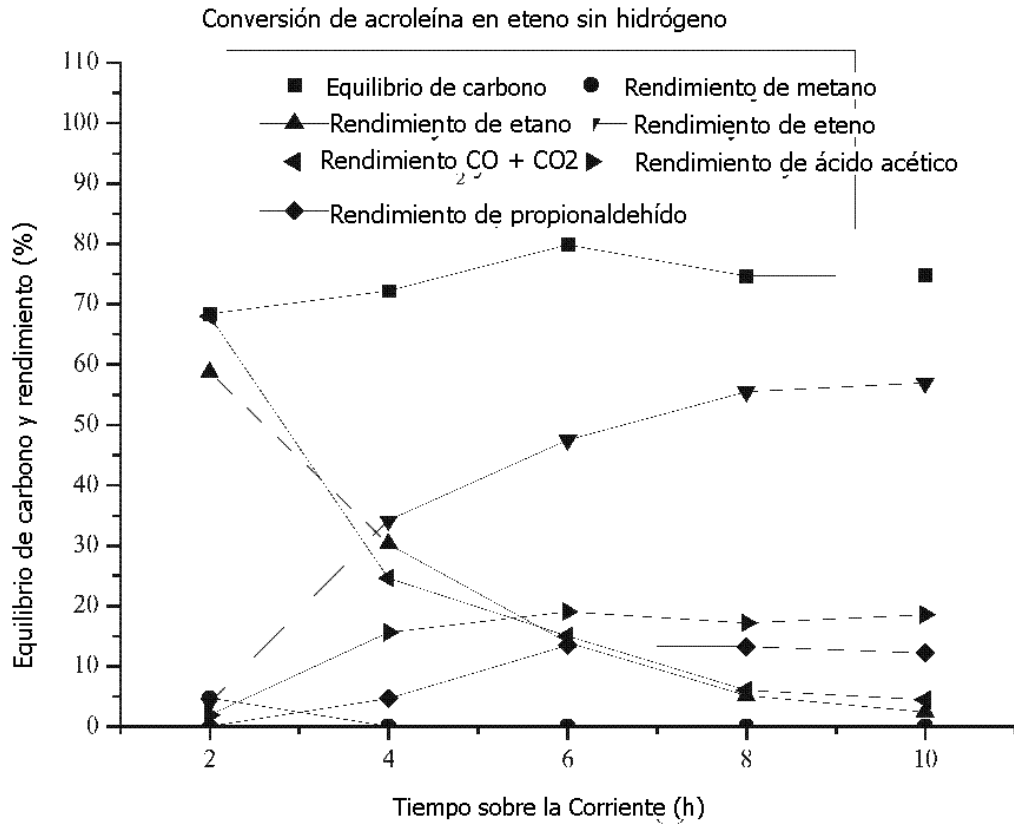


Fig. 6

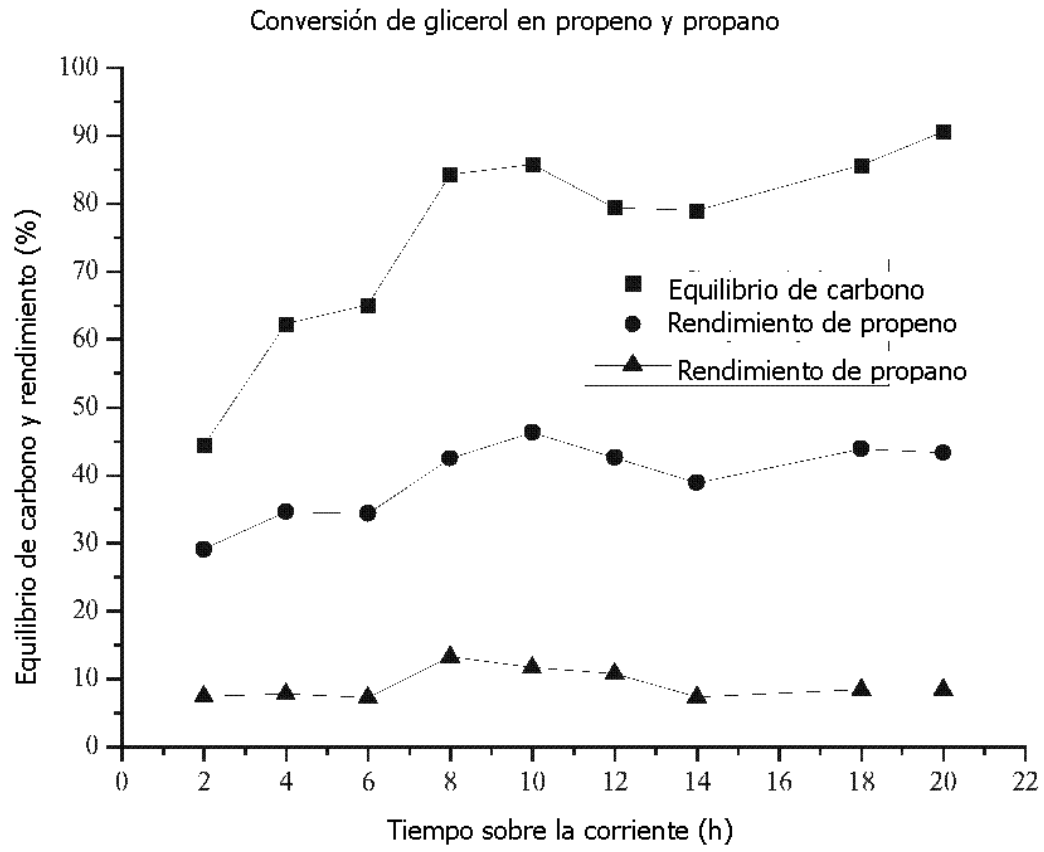


Fig 7.

