

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 786**

51 Int. Cl.:

C07C 51/41 (2006.01)

C07C 53/10 (2006.01)

C07C 55/06 (2006.01)

C07C 59/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2013 E 13719833 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2844632**

54 Título: **Procedimiento para hacer reaccionar glicerina hasta dar sales orgánicas**

30 Prioridad:

03.05.2012 LU 91993

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

10.06.2016

73 Titular/es:

**D.01 P.A.C. HOLDING (100.0%)
7 Rue des Trois Cantons
L-3980 Wickrange, LU**

72 Inventor/es:

**ROLLINGER, GUY;
KEMPF, ARMIN y
MATERNOVA, JINDRISKA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 573 786 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

Procedimiento para hacer reaccionar glicerina hasta dar sales orgánicas

Campo técnico

5 La presente invención se refiere, de forma general, a un procedimiento para hacer reaccionar glicerina en soluciones acuosas, líquidas, muy concentradas de hidróxidos de metal.

Estado de la técnica

10 La glicerina (IUPAC glicerol) es el nombre común y la denominación habitual de propano-1,2,3-triol. La preparación de glicerina puede tener lugar petroquímicamente a partir de propeno con los productos intermedios cloruro de alilo y epiclorhidrina o químicamente como producto secundario en la saponificación de grasas y aceites naturales para la obtención de jabones. Entre tanto se generan grandes cantidades de glicerina como producto secundario de la producción de biodiésel. Esto tiene lugar mediante una transesterificación de aceites la mayoría de las veces vegetales con metanol. Se hace reaccionar una molécula de grasa (triacilglicérido) con tres moléculas de metanol hasta dar glicerina y tres ésteres de metilo de ácido graso (FAME).

15 Debido al procedimiento, en la transesterificación se producen 100 kg de glicerina por tonelada de biodiésel. Hasta ahora están disponibles demasiadas pocas vías de aprovechamiento económico para esta glicerina. Los campos de aplicación tradicionales para glicerina en la industria cosmética, de alimentos, bebidas y tabaco y farmacéutica están esencialmente agotados.

El exceso de cantidades de glicerina de la producción de biodiésel se desecha, por tanto, en parte con las aguas residuales o se quema para la generación de energía.

20 Son alternativas de aprovechamiento, por ejemplo, la generación de biogás, la reacción química hasta dar combustibles y lubricantes o el uso como aditivo para piensos.

25 La glicerina, a causa de su buena reactividad química, también es adecuada como sustancia de base para la preparación de productos químicos que, de otro modo, se obtienen a partir de petróleo. Nuevos procedimientos de producción basados en glicerina, por ejemplo, para epiclorhidrina o propilenglicol, están en pruebas y en numerosos proyectos de investigación se elaboran procedimientos para obtener nuevos campos de uso para glicerina como materia prima.

Sin embargo, apenas existen tecnologías de aprovechamiento suficientemente estudiadas para glicerina en bruto.

El documento US 7.829.740 B2 describe un procedimiento para la preparación de lactato a partir de glicerina en el que la glicerina se expone a una reacción hidrotermal en condiciones alcalinas.

30 Objetivo de la invención

Un objetivo de la presente invención es transformar glicerina y, preferentemente, glicerina de la producción de biodiésel en un producto económicamente valioso.

Este objetivo se resuelve mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

Descripción general de la invención

35 En particular, este objetivo se resuelve mediante un procedimiento para la reacción de glicerina, haciéndose reaccionar la glicerina en una solución líquida acuosa de hidróxido de Me, siendo la concentración del hidróxido de Me mayor que la concentración de saturación a temperatura ambiente, a temperaturas por encima de 150 °C, estando seleccionado Me del grupo compuesto por metales alcalinos y alcalinotérreos y sus mezclas y se produce al menos una sal seleccionada del grupo compuesto por formiato, acetato, propionato, oxalato, lactato, butirato, valerato, citrato, adipato, succinato, malato y carbonato así como sus mezclas y gas de hidrógeno (H₂) o metano (CH₄) así como sus mezclas.

40 El procedimiento se lleva a cabo, según esto, en una solución acuosa muy concentrada de hidróxido de Me, siendo la concentración del hidróxido de Me mayor que la concentración de saturación a temperatura ambiente, a temperaturas en el intervalo de estado líquido del sistema entre el punto de fusión y el de ebullición, preferentemente cerca del punto de ebullición.

Preferentemente se lleva a cabo el procedimiento a una presión de 800 a 1500 hPa, preferentemente entre 950 y 1050 hPa y, de forma particularmente preferente, a presión atmosférica.

Preferentemente, como hidróxido de Me se emplea NaOH o KOH así como sus mezclas.

50 Según una realización preferente, la concentración de hidróxido de Me es mayor del 54 % en peso, preferentemente mayor del 60 % en peso, de forma particularmente preferente mayor de 70 % en peso y de forma muy

particularmente preferente mayor del 80 % en peso y en particular mayor del 85 % en peso.

La reacción se lleva a cabo, preferentemente, a más de 150 °C, de forma particularmente preferente a más de 160 °C y de forma muy particularmente preferente a más de 180 °C y en particular a más de 200 °C.

5 A diferencia del procedimiento descrito en la patente de Estados Unidos US 7.829.740 B2, en el procedimiento de acuerdo con la invención se puede trabajar sin presión elevada, ya que a la elevada concentración de hidróxido de Me aumenta mucho la temperatura de ebullición de la solución y es claramente superior a 100 °C. Además se realiza una separación al menos parcial de la sal producida en una etapa directa con la reacción sin etapas de separación adicionales. Por ello, el procedimiento es considerablemente más sencillo y seguro de realizar que el procedimiento de la patente de Estados Unidos US 7.829.740 B2. A causa de la alta concentración de hidróxido es posible trabajar a elevadas temperaturas sin sobrepresión, debido a que la temperatura de ebullición de una solución acuosa muy concentrada de hidróxido de Me se encuentra sustancialmente por encima de la temperatura de ebullición de agua.

15 La reacción se lleva a cabo preferentemente a temperaturas en el punto de ebullición de la solución de hidróxido, aumentando el punto de ebullición con concentración creciente de la solución de hidróxido. Para evitar que el agua abandone el recipiente de reacción se emplea, preferentemente, un condensador de reflujo. En las superficies de refrigeración se pueden condensar los vapores formados durante la reacción y se pueden volver a suministrar a la mezcla de reacción. Como refrigerante se emplea en el condensador de reflujo, por ejemplo, agua corriente.

En el contexto de la invención, por "temperaturas en el punto de ebullición" se entiende un intervalo de temperaturas dentro de 15 °C, preferentemente dentro de 10 °C, de forma muy particularmente preferente dentro de 7,5 °C y en particular dentro de 5 °C alrededor del punto de ebullición de la solución de hidróxido de Me.

20 Si, por ejemplo, el punto de ebullición de la solución de hidróxido sódico usada se encuentra en 150 °C, en el contexto de la invención se entiende un intervalo de temperaturas de 135 °C a 165 °C. Además, la temperatura de ebullición se desplaza de forma no predecible en el paso del sistema de sustancias binario hidróxido de Me-H₂O al sistema multicomponente mediante la adición de glicerina y mediante los productos de reacción que se producen después de la adición de glicerina.

25 De acuerdo con una realización preferente, el procedimiento se lleva a cabo con NaOH en el intervalo de concentraciones del 60-80 % a temperaturas por debajo de 180 °C. A estas temperaturas se genera sobre todo lactato.

30 Sorprendentemente, se ha constatado que en estas condiciones el rendimiento del lactato con por encima del 97 % se encuentra muy por encima que fuera de este intervalo. Los ensayos en el contexto de la invención han dado que, por ejemplo, con el 83 % de NaOH y 222 °C se produce ya solo el 10,5 % de lactato, mientras que con el 67 %/175 °C, el contenido de lactato del producto final se encuentra en alrededor del 98 %.

35 De acuerdo con una segunda realización preferente, el procedimiento se lleva a cabo a temperaturas entre 220-260 °C, preferentemente a 235 °C y se genera sobre todo acetato, propionato u oxalato así como sus mezclas. A presión atmosférica y a concentraciones por encima del 85 % de NaOH, preferentemente por encima del 93 % de NaOH y temperaturas de por encima de 220 °C, preferentemente por encima de 260 °C se genera, sobre todo, acetato o propionato así como sus mezclas.

40 Sorprendentemente, se ha comprobado que a estas temperaturas se produce sobre todo acetato, propionato y oxalato y nada de lactato. A temperaturas menores se produce lactato. Los ensayos en relación con la invención han dado que, por ejemplo, a 235 °C se produce el 35 % en peso de acetato, el 30 % en peso de propionato y el 25 % en peso de oxalato y a temperaturas de 260 °C se produce el 52 % en peso de acetato, el 42 % en peso de propionato.

De acuerdo con otra realización preferente, la solución acuosa de hidróxido de Me con agitación constante se mantiene en temperaturas próximas al punto de ebullición y se añade mediante dosificación la glicerina a la solución de hidróxido de Me.

45 La glicerina preferentemente se calienta previamente antes de que se dosifique a la solución de hidróxido de Me.

Como hidróxido de Me se usa de forma particularmente preferente NaOH.

La glicerina procede, preferentemente, de la producción de biodiésel.

El procedimiento puede ser o bien continuo o un procedimiento discontinuo.

50 De acuerdo con una realización preferente se retira completamente o en parte el agua producida debido a la reacción de la glicerina.

Descripción detallada de la invención mediante ejemplos

Se pueden obtener otras particularidades y ventajas de la invención de la siguiente descripción detallada de posibles formas de realización de la invención mediante los ejemplos.

5 La reacción de glicerina con soluciones acuosas altamente concentradas de NaOH en el intervalo de concentración ≥ 53 % en peso de NaOH se ensayó a temperaturas cercanas al punto de ebullición de las soluciones de NaOH. Como glicerina se emplea preferentemente glicerina de la producción de biodiésel. Sin embargo, en los ensayos por motivos de simplicidad se empleó glicerina pura así como glicerina con contenidos en agua similares a la glicerina en bruto de la producción de biodiésel.

En los ensayos, el procedimiento comprendía las siguientes etapas:

- 10
- Se calientan pellas sólidas de NaOH en distintas proporciones con H₂O y se calientan a reflujo.
 - La máxima temperatura de funcionamiento resulta a partir del punto de ebullición a presión atmosférica de la mezcla NaOH-H₂O y se encuentra, dependiendo de la concentración, con la concentración de NaOH > 50 % en el intervalo de temperaturas de aproximadamente 140 °C hasta por encima de 300 °C.
- 15
- La glicerina se dosifica debajo de la superficie de la solución agitada de NaOH, después de lo cual se produce una rápida reacción exotérmica. En los procedimientos discontinuos se mezclan glicerina, agua y NaOH y después se calientan.
 - Los únicos productos de reacción gaseosos son H₂ y CH₄ con partes de H₂ superiores al 90 % en volumen.
 - Como productos de reacción se producen carbonato de sodio (Na₂CO₃) y sales de sodio orgánicas del grupo compuesto por formiato, acetato, propionato, oxalato, lactato, butirato, valerato, citrato, adipato, succinato y malato.
- 20
- La reacción se puede controlar de forma dirigida de tal manera que se producen preferentemente determinadas sales.

Ejemplo comparativo: procedimiento por lotes o discontinuo a presión atmosférica y NaOH menor del 54 % (laboratorio).

25 Mediante la adición de aproximadamente 200 g de NaOH en aproximadamente 150 ml de H₂O se preparó una solución saturada a temperatura ambiente (23 °C) con sedimento. La solución saturada con, nominalmente, el 47 % en peso de H₂O / 53 % en peso de NaOH (según el diagrama de fases de la bibliografía) se decantó del sedimento en un matraz de vidrio de varias bocas. Se añadieron 2 ml de glicerina pura (99,6 %) y se calentó lentamente la mezcla con agitación. Antes del calentamiento, en primer lugar se sometió a vacío el espacio de gas y después se lavó con nitrógeno. A través de una rama en Y con válvula de bloqueo, el gas que se generaba se pudo conducir a través de un tubo de refrigeración de gas aplicado a un contador de gas.

30 La temperatura de la mezcla de reacción se midió a través de un termopar sumergido. A 144 °C comenzó una intensa generación de burbujas que se debe a que se había alcanzado el punto de ebullición (valor de la bibliografía 147 °C), ya que con el contador de gas conectado no se pudo registrar ningún aumento de volumen. La temperatura se descendió a justo por debajo del punto de ebullición y se mantuvo ahí durante más de 1 hora. Con una lupa se pudieron observar burbujas de gas individualizadas, no pudiendo distinguirse si se trataba de gas de una reacción de sustancias o de burbujas de vapor de agua.

El análisis mediante cromatografía iónica de la mezcla de reacción no dio ningún tipo de producto de reacción. Un análisis del gas no fue posible a causa de una cantidad insuficiente.

Ejemplo 1: procedimiento por lotes o discontinuo a presión atmosférica (piloto):

35 Se cargaron 25 kg de NaOH sólido, 5 kg de agua y 3,3 kg de glicerina (75 % de NaOH / 15 % de H₂O/ 10 % de glicerina) en un reactor de agitación y se mezclaron a temperatura ambiente con gas inerte (N₂). A este respecto, a temperatura ambiente se disuelve solo una parte del NaOH (como máximo aproximadamente 5 kg en relación con el agua pura) y se generó una pasta pegajosa. Esta mezcla heterogénea se calentó lentamente con aproximadamente 45 2 °C por minuto, disolviéndose cada vez más el NaOH. El punto de ebullición de la mezcla aumenta con disolución creciente del NaOH. Se tuvo en cuenta que la mezcla no llegara a ebullición.

No se alcanzó una fase mixta líquida homogénea hasta aproximadamente 185 °C. Previamente se observó ya en aproximadamente 160 °C la formación de las primeras burbujas de gas (H₂), que marcaron el comienzo de la reacción deseada. La generación de gas aumentó con un aumento de temperatura progresivo. La temperatura se 50 aumentó constantemente hasta 218 °C. Esto, debido al sistema, era la máxima temperatura a presión normal, ya que la mezcla en ese caso estaba en intensa ebullición.

La mezcla de reacción se mantuvo durante otras 4 horas con una ebullición ya solo ligera en 215 °C. El gas producido se evacuó a través de un tubo de salida y refrigeró, a este respecto, junto con el vapor de agua en el condensador de reflujo.

55

La composición del gas se midió de forma continua con una celda de medición de conductividad térmica y alcanzó valores máximos del 100 % en volumen de hidrógeno.

Con un tiempo de reacción progresivo se observó en la mezcla de reacción líquida el aumento de una fase dispersa sólida. De esta suspensión se aspiró una muestra para el posterior análisis.

- 5 El análisis en cuanto a sales de sodio orgánicas se realizó mediante electroforesis capilar y dio los resultados en la siguiente tabla. De los 3,3 kg de la glicerina empleada al principio se obtuvieron 4,1 kg de sales orgánicas, con lo que el rendimiento, en relación con el peso, se encontraría por encima del 100 %. Por lo tanto, en la tabla está representado solo el balance de carbono, es decir, la relación del carbono encontrado de nuevo en los productos (C-sales) en relación con el carbono total en la glicerina de entrada (C-glicerina)

Sal sódica	% C _{sal} / C _{glicerina}
Formiato	6,2
Acetato	26,0
Propionato	8,2
Oxalato	17,9
Lactato	12,9
Otros (butirato, valerato, citrato, entre otros.)	Aproximadamente 1

- 10 En total se encuentra más del 70 % en peso del carbono de entrada de nuevo en las sales de Na orgánicas formadas, sobre todo como acetato y oxalato. El resto del carbono de entrada se encuentra unido de forma inorgánica de nuevo como Na₂CO₃. En este caso no se tuvo en cuenta la parte de carbono en la parte de metano del gas del procedimiento y no se incluyó en los cálculos.

- 15 Por tanto, la reacción de la glicerina se puede considerar como prácticamente completa.

Ejemplo 2: procedimiento semicontinuo o de lote alimentado a presión atmosférica (laboratorio):

Ejemplo 2a): con NaOH menor del 50 % en peso

- 20 En un matraz de vidrio se mezclaron 15,04 g de NaOH con 34,34 g de agua y la mezcla después del lavado con nitrógeno en el baño de arena se calentó hasta el punto de ebullición. En la mezcla con, nominalmente, el 30,45 % de contenido de NaOH se mantuvo constantemente en ebullición (temperatura medida con termopar sumergido 119 °C), condensándose el vapor de agua producido en un condensador de reflujo y goteando el agua de vuelta a la solución.

- 25 Se inyectaron 0,5 ml de glicerina pura sin agua a través de un capilar por debajo de la superficie de la mezcla en ebullición. Esto se repitió 2 minutos después y se repitió 10 min después de nuevo con una cantidad de 1 ml. La mezcla de reacción se mantuvo durante 105 min a temperatura ambiente.

No se pudo observar ningún tipo de acontecimiento de reacción, por ejemplo, en forma de formación de espuma, enturbiamiento o similares.

Después de la refrigeración se analizó toda la mezcla de reacción mediante de cromatografía iónica. No se pudo observar ningún tipo de producto de reacción.

Ejemplo 2 b) con NaOH mayor del 54 % en peso

- 30 Se pesaron 87,5 g de pellas sólidas de NaOH y 14,6 g de agua destilada (correspondiente al 85,7 % en peso de NaOH y el 14,3 % en peso de H₂O) en un matraz de vidrio de varias bocas. El matraz se inertizó con N₂ y se calentó con agitación en primer lugar hasta la disolución completa del NaOH a reflujo (aproximadamente 220 °C). La salida del condensador de reflujo estaba unida a un contador de gas.

- 35 A continuación, la temperatura se continuó aumentando lentamente hasta la máxima temperatura de funcionamiento que es posible a presión atmosférica, es decir, hasta el punto de ebullición de la mezcla de, nominalmente, de forma aproximada 230 °C (extrapolado de la bibliografía), en el caso concreto con 243 °C medidos (la diferencia se debe, probablemente, a un desplazamiento de la concentración por la parte de agua que circula en el sistema de reflujo). La medición de la temperatura se realizó con un termopar que se sumergió en la mezcla de reacción.

- 40 Después de la estabilización de la temperatura en el punto de ebullición, a través de una jeringa de matraz de 2 ml calibrada y un capilar de acero inoxidable estanco en la boca del matraz de vidrio se dosificaron bruscamente 0,7 g de glicerina pura ligeramente precalentada (99,6 %, aproximadamente 35 °C) aproximadamente 1 cm por

debajo de la superficie de la solución de NaOH agitada.

5 A la adición de la glicerina le siguió una inmediata generación de gas. Mediante una jeringa estanca a gas se retiró aproximadamente cada 10 minutos una muestra de gas a través de un tabique y se analizó de inmediato mediante cromatografía de gases. Los resultados se encontraban en aproximadamente el 96 % en volumen de H₂ y el 4 % en volumen de CH₄.

Después de aproximadamente 1 hora se añadió de nuevo 1,31 g de glicerina y después se tomaron muestras de gas que dieron aproximadamente un 98 % en volumen de H₂ y el 2 % en volumen de CH₄.

En la dosificación de glicerina se observó la inmediata formación de un sólido blanco. Permanece con agitación en la dispersión y durante el ensayo aumenta la viscosidad de la mezcla de reacción (agitación dificultada).

10 El contenido del matraz se analizó posteriormente en relación con el contenido de carbonato y sustancias orgánicas. Se comprobaron Na₂CO₃, formiato de Na, acetato de Na, propionato de Na y oxalato de Na, no pudiendo registrarse a causa del procedimiento todas las sustancias. No se realizó un aislamiento ni un análisis cuantitativo de las sustancias individuales.

Ejemplo 3: procedimiento semicontinuo o de lote alimentado a presión atmosférica (piloto):

15 20 kg de agua se precalentaron en el reactor de agitación a aproximadamente 70 °C, de tal manera que prácticamente no se produjo vapor de agua. A través de una tubuladura de llenado se vertió por porciones NaOH y se agitó de tal manera que la temperatura, que aumentaba a causa del intenso calor de solución, permaneció bastante por debajo del punto de ebullición de la solución y no pudo escapar vapor de agua a través de la tubuladura de llenado. Las reducidas cantidades producidas de vapor de agua se condensaron en un condensador de reflujo y se absorbieron por el NaOH en la tubuladura de llenado, estando cubierta la última adicionalmente con una envuelta de plástico densa. Con agitación adicional y adición por porciones de NaOH hasta una cantidad total de 100 kg, la temperatura de la mezcla se aumentó sucesivamente mediante calentamiento externo del reactor hasta que se hubo disuelto todo el NaOH. La temperatura de estado líquido medida con varios termopares de inmersión se encontraba entre 180 °C y 190 °C (valor de la bibliografía para el 83,3 % de NaOH = 185 °C). Después del cierre de la tubuladura de llenado, el contenido del reactor se calentó a reflujo hasta la temperatura de ebullición y después se mantuvo a esta temperatura o hasta 5 °C por debajo de esta temperatura.

Después de la inertización con nitrógeno se precalentó glicerina pura (99,6 %) a 70 °C en un recipiente de capa previa y después se dosificó a través de una tobera anular aproximadamente 25 cm por debajo de la superficie de la mezcla de reacción agitada.

30 En varias series de ensayo con una forma de proceder análoga se varió la concentración de NaOH entre el 68 % en peso y el 93 % en peso, las temperaturas de reacción entre 175 °C y 270 °C y las velocidades de suministro de glicerina entre 0,5 kg/h y 25 kg/h.

De inmediato después del comienzo de la dosificación comenzó en cada caso una inmediata generación de gas con una parte rápidamente creciente de H₂. El volumen y la composición del gas se registraron en línea o se analizaron mediante contadores de gas y un detector especial de conductividad térmica.

Se midieron diferentes velocidades de formación de gas, lo que indicaba un desarrollo de varias reacciones sucesivas con formación de distintos productos.

40 Después de tiempos de reacción entre aproximadamente 30 y 90 min se alcanzó siempre un máximo en la concentración de hidrógeno que nunca se encontraba por debajo del 97 % en volumen y también alcanzaba valores del 100 %. Para el análisis más preciso se tomaron adicionalmente muestras de gas a través de un recipiente de toma de muestras de la corriente de gas. Allí se encontraron mediante cromatografía de gases solo partes pequeñas de metano y trazas de otras sustancias orgánicas en el intervalo de ppm.

45 El espacio interno del reactor de agitación se pudo observar visualmente a través de un vidrio de observación, pudiendo observarse, aparte de la formación de gas, también la formación de un producto de reacción sólido. Este, debido a las burbujas de gas ascendentes de la tobera anular, se hizo flotar abarcando la superficie contra la superficie del medio de reacción y formó allí una capa suelta de espuma que se compactó cada vez más hasta dar una torta más gruesa.

50 Después de la finalización de la adición por dosificación de glicerina se mantuvo la temperatura todavía durante al menos 2 horas y se observó una reacción posterior con generación de gas. Cuando la generación de gas prácticamente se había detenido (menos de 1 l/min), se inertizó el reactor con nitrógeno, se abrió y se retiró por completo el producto de flotación.

Los posteriores análisis mediante electroforesis capilar, cromatografía iónica, FTIR, XRD, TIC, TOC, TGA dieron una mezcla de sales de sodio orgánicas (carboxilatos de sodio) de partes variables en función de la condición de reacción. Se hallaron las siguientes sales de sodio: formiato, acetato, propionato, oxalato, n-butirato, i-butirato, n-

valerato, i-valerato, lactato, citrato, succinato, adipato y malato, así como algunas otras especies que por los respectivos procedimientos de detección no se pudieron asignar de forma inequívoca. Además, como sal de sodio inorgánica se halló Na_2CO_3 en las muestras y se determinó el contenido mediante titulación con ácido.

5 De la masa fundida líquida debajo del sólido flotado se tomaron asimismo muestras para el análisis. Cualitativamente contenían las mismas sales orgánicas, pero en otra composición cuantitativa.

Después, la masa fundida residual se vertió y se dejó solidificar. A este respecto cristalizaron en distintas fases de refrigeración a diferentes temperaturas distintas fases sólidas con diferente composición.

10 La siguiente tabla muestra la parte de la respectiva sal de Na en la cantidad total, es decir, incluyendo las cantidades medidas en la masa fundida residual así como el rendimiento como relación del carbono hallado de nuevo en los productos (C-sales) en relación con el carbono total en la glicerina de entrada (C-glicerina).

T (°C)	Formiato	Acetato	Propionato	Lactato	Butirato	Iso butirato	Valerato	Iso-valerato	Oxalato	Citrato	Succinato	$C_{\text{sal}}/C_{\text{Glic}}$ (%)
	(% en sales)											
175	2,2	0,0	0,0	97,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	93,2
185	18,6	3,9	0,0	62,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,3	0,0	77,5
216	13,9	14,6	12,7	45,8	0,0	0,0	0,0	0,0	13,0	0,0	0,0	96,0
218	11,4	19,8	14,2	26,9	0,2	0,1	0,3	0,1	20,2	0,5	6,3	89,8
220	10,2	34,5	21,5	21,7	0,3	0,1	0,5	0,0	7,8	3,4	0,0	70,1
222	9,0	29,5	27,6	10,5	0,3	0,6	0,4	0,3	21,9	0,0	0,0	76,3
235	6,4	35,1	30,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,3	2,9	0,0	67,4
260	0,8	51,8	42,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6	0,0	0,7	56,9

Se puede ver claramente que las partes de sal varían con la temperatura, por ejemplo:

- La parte de acetato aumenta dentro del intervalo 175 - 260 °C del 0 % en peso a alrededor del 52 % en peso.
- La parte de lactato disminuye dentro del intervalo de 175 - 260 °C de alrededor del 98 % en peso al 0 % en peso.
- La parte de formiato se encuentra entre 180 y 200 °C como máximo con aproximadamente el 19 %.

Por tanto, la temperatura de reacción se puede emplear como parámetro de control para la selectividad, en función de qué sal se debe obtener con preferencia.

Adicionalmente, la diferente distribución de las sales en el sólido y la masa fundida se puede aprovechar para la obtención selectiva.

20 Además, distintas sales se pueden obtener de forma dirigida con una mayor pureza mediante cristalización controlada (fraccionada) de la masa fundida residual.

Los rendimientos de sales de sodio orgánicas (última columna) disminuyen con temperatura creciente. Al mismo tiempo aumentan los rendimientos de carbonato de Na. La parte de carbono faltante hasta el 100 % de la última columna se cubre, sobre todo, mediante carbonato de Na.

25 Ejemplo 4:

El reactor se cargó de forma análoga al Ejemplo 3 con 20 kg de agua y 60 kg de NaOH sólido, correspondiente a una concentración de NaOH del 75 % en peso. El intervalo de estado líquido para esta concentración asciende aproximadamente a 124 °C (entre el punto de fusión 71 °C y el punto de ebullición 195 °C).

La temperatura se ajustó a un valor de 180 °C, es decir, 15 °C por debajo de la temperatura de ebullición.

Después de la inertización con nitrógeno se dosificó glicerina pura (99,6 %) precalentada a 80 °C con una velocidad de 14 kg/h, en total 32,5 kg.

5 La reacción se desarrolló aproximadamente durante 1 1/4 horas de forma constante a 180 °C, después comenzó a disminuir lentamente, a pesar de un valor teórico de regulación mantenido, la temperatura real de la mezcla de reacción. Esto se podría explicar por el hecho de que la mezcla de reacción por la formación de agua de reacción se diluye lentamente (por ejemplo, $C_3H_8O_3 + NaOH \rightarrow CH_3CH(OH)COO-Na + H_2O + H_2$), la concentración de la mezcla de reacción se desplaza en primer lugar a temperatura constante hasta la línea de ebullición y después con una dilución posterior, la temperatura de ebullición (= temperatura máxima teórica) del sistema disminuye.

10 Una disminución adicional de la temperatura de reacción se contrarrestó mediante una retirada controlada de agua de condensación (aproximadamente 16 g/min) de la fase de vapor de agua. El sistema se mantuvo así durante el restante tiempo de reacción de forma constante en su punto de ebullición a 173 °C, de forma correspondiente a una concentración nominal según la bibliografía de aproximadamente el 66-67 % en peso de NaOH.

15 La demás forma de proceder y observaciones se corresponden con el Ejemplo 3, observándose en el presente caso una reacción posterior esencialmente más larga, es decir, la formación de gas incluso después de 8 horas con aproximadamente 9000 litros de volumen total y el 99,8 % de parte de hidrógeno todavía no había terminado por completo.

El producto de flotación sólido contiene lactato, oxalato, formiato y acetato en relación 51:25:12:1.

La masa fundida residual no contiene oxalato, sino solo lactato, formiato y acetato en relación 54:11:1.

La siguiente tabla muestra el rendimiento total en relación con la sustancia de entrada glicerina:

Sal sódica	% $C_{sal} / C_{glicerina}$
Formiato	7,8
Acetato	1,2
Oxalato	1,8
Lactato	67,8

20 El ensayo se terminó probablemente antes de que hubieran finalizado por completo las reacciones, ya que en total había reaccionado solo aproximadamente el 80 % de la glicerina.

25 Probablemente, la menor reacción en comparación con otros ensayos se debe, por un lado, a la elevada velocidad de dosificación y, por otro lado, también a que la reacción durante la dosificación no se realizó a la máxima temperatura posible del sistema (= temperatura de ebullición) y, por tanto, también con una menor velocidad de reacción.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la transformación de glicerina, transformándose la glicerina en una solución líquida acuosa de hidróxido de Me, siendo la concentración del hidróxido de Me mayor que la concentración de saturación a temperatura ambiente, a temperaturas por encima de 150 °C, estando seleccionado Me del grupo compuesto por metales alcalinos y alcalinotérreos y sus mezclas y se produce al menos una sal seleccionada del grupo compuesto por formiato, acetato, propionato, oxalato, lactato, butirato, valerato, citrato, adipato, succinato, malato y carbonato así como sus mezclas y gas de hidrógeno (H₂) o metano (CH₄) así como sus mezclas.
2. Procedimiento para la transformación de glicerina de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el procedimiento se lleva a cabo a una presión de 800 a 1500 hPa.
- 10 3. Procedimiento para la transformación de glicerina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** en el procedimiento se usa NaOH o KOH así como sus mezclas como hidróxido de Me.
4. Procedimiento para la transformación de glicerina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** en el procedimiento se usa NaOH como hidróxido de Me.
- 15 5. Procedimiento para la transformación de glicerina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la concentración de hidróxido de Me es mayor del 54 % en peso.
6. Procedimiento para la transformación de glicerina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el procedimiento se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas dentro de 15 °C alrededor del punto de ebullición de la solución de hidróxido de Me.
- 20 7. Procedimiento para la transformación de glicerina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el procedimiento se lleva a cabo a temperaturas por encima de 160 °C y se genera sobre todo lactato.
8. Procedimiento para la transformación de glicerina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el procedimiento se lleva a cabo a temperaturas entre 230-260 °C y se genera sobre todo acetato, propionato y oxalato.
- 25 9. Procedimiento para la transformación de glicerina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, manteniéndose la solución acuosa de hidróxido de Me con agitación constante a temperaturas en el punto de ebullición y añadiéndose mediante dosificación la glicerina a la solución de hidróxido de Me.
10. Procedimiento para la transformación de glicerina de acuerdo con la reivindicación 9, precalentándose la glicerina antes de que se dosifique a la solución de hidróxido de Me.
- 30 11. Procedimiento para la transformación de glicerina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la glicerina usada procede de la producción de biodiésel.
12. Procedimiento para la transformación de glicerina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el procedimiento se lleva a cabo con condensación de reflujo.
- 35 13. Procedimiento para la transformación de glicerina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, tratándose de un procedimiento continuo.
14. Procedimiento para la transformación de glicerina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, tratándose de un procedimiento discontinuo.
15. Procedimiento para la transformación de glicerina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, retirándose del procedimiento completamente o en parte el agua producida por la reacción de glicerina.