

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 643**

21 Número de solicitud: 201531136

51 Int. Cl.:

C07D 303/14 (2006.01)

B01J 23/02 (2006.01)

B01J 23/20 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

30.07.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.02.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070573

71 Solicitantes:

**FUNDACION TECNALIA RESEARCH &
INNOVATION (100.0%)**

**Parque Tecnológico de Miramón Mikeletegi
Pasealekua, 2**

20009 DONOSTIA - SAN SEBASTIÁN (Gipuzkoa) ES

72 Inventor/es:

OCHOA Gd'MEZ, Jos^o Ram^o n;

**Gd'MEZ DE MIRANDA JIMÉNEZ DE ABERASTUI,
Olga;**

BLANCO PÉREZ, Noelia;

MAESTRO MADURGA, Bel^o n y

PRIETO FERNÁNDEZ, Soraya

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA SINTETIZAR GLICIDOL**

57 Resumen:

Procedimiento para sintetizar glicidol.

La invención se refiere a un método para obtener glicidol en modo semicontinuo o continuo por descarboxilación de carbonato de glicerol a presión reducida, a una temperatura menor o igual que 130°C y en presencia de catalizadores tipo alcóxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos, estannatos metálicos, y estannatos metálicos mixtos, todos ellos opcionalmente soportados sobre SiO₂, γ-Al₂O₃, MgO y ZrO₂.

ES 2 603 643 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para sintetizar glicidol

5

La presente invención está relacionada con un procedimiento para obtener glicidol por descarboxilación catalítica de 4-hidroxiometil-1,3-dioxolan-2-ona (de aquí en adelante denominado carbonato de glicerol en la presente memoria) a temperaturas iguales o menores que 130 °C usando como catalizadores alcóxidos de metales alcalinos y

10 alcalino-térreos, óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos, estannatos metálicos, y estannatos metálicos mixtos, todos ellos sin soportar o soportados sobre SiO₂, γ-Al₂O₃, MgO y ZrO₂ y trabajando a presión reducida.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Una descripción exhaustiva de los procedimientos de obtención de glicidol puede

15 encontrarse en Axel Kleemann & Rudolf M. Wagner (1981). *Glycidol: Properties, reactions, applications*. Heidelberg; Basel; Nueva York: A. Hüthig; ISBN: 3-7785-0709-5. Así, el glicidol puede obtenerse por epoxidación del alcohol alílico con peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos o ácidos percarboxílicos; por deshidrohalogenación de monohalohidrinatas del glicerol usando hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-

20 térreos; a partir de acroleína por epoxidación y posterior hidrogenación catalítica del glicidaldehído obtenido usando cromito de sodio en tetrahidrofurano o agentes reductores tipo hidruros metálicos tales como borohidruro de potasio en etanol-agua o hidruro de litio y aluminio en éter absoluto.

Todos estos procesos tienen el inconveniente común de utilizar materias primas

25 altamente tóxicas. Además, la epoxidación del alcohol alílico, llevada a cabo industrialmente por Degussa AG (actualmente Evonik Industries) usando peróxido de hidrógeno y un catalizador basado en NaHWO₄, es un proceso industrialmente incómodo pues, por una parte, en la etapa de reacción emplea un sistema de reacción formado por tres reactores conectados en serie más un cuarto para asegurar el

30 consumo de las trazas de peróxido de hidrógeno, y, por otra parte, en la etapa de separación emplea un evaporador y cinco columnas de destilación ya que la mezcla de reacción está formada por alcohol alílico sin reaccionar, glicidol, el catalizador, agua, y pequeñas cantidades de impurezas tales como glicerol, acroleína, β-

hidroxipropionaldehído, glicerín-1-alil éter y β -aliloxipropionaldehído. La deshidrohalogenación de monohalohidrinás del glicerol, puesto que no es un proceso catalítico, emplea cantidades estequiométricas o mayores de hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos dando lugar a la generación de enormes cantidades de los correspondientes haluros por lo que no es económicamente rentable si dichos haluros no se emplean en una planta de fabricación adyacente para regenerar electrolíticamente los hidróxidos, proceso que consume gran cantidad de energía. La epoxidación de la acroleína seguida de la hidrogenación del glicidaldehído intermedio tiene el inconveniente de que se obtienen bajos rendimientos si se emplea cromito de sodio como catalizador, o de que se usan agentes reductores muy caros, tales como los hidruros metálicos, que invalidan la viabilidad industrial del proceso.

Dados los inconvenientes de dichos procedimientos se han buscado procedimientos alternativos para fabricar glicidol, como el que parte de carbonato de glicerol, compuesto no tóxico que puede fabricarse fácilmente a partir de glicerol por reacción tanto con urea (S. Fujita, Y. Yamanishi, M. Arai, *Journal of Catalysis* **2013**, 297, 137-141) como con carbonato de dimetilo (J.R. Ochoa-Gómez, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, B. Maestro-Madurga, A. Pesquera-Rodríguez, C. Ramírez-López, L. Lorenzo-Ibarreta, J. Torrecilla-Soria, M.C. Villarán-Velasco. *Applied Catalysis: General A* **2009**, 366, 315-324).

La obtención de glicidol por descarboxilación de carbonato de glicerol puede realizarse térmicamente a vacío (para separar en continuo el glicidol y evitar su polimerización) sin el uso de un catalizador tal y como se pone de manifiesto en los Ejemplos 4 y 5 (no de la invención) de esta memoria descriptiva y se describe en la patente de EE.UU. 7.888.517 B2. El procedimiento es especialmente ventajoso respecto a los otros procedimientos de obtención de glicidol anteriormente descritos, puesto que se obtiene glicidol puro en una sola etapa al combinar la descarboxilación del carbonato de glicerol con la separación por evaporación a vacío del glicidol formado. Sin embargo, la obtención de rendimientos industrialmente significativos de, por ejemplo, 60% o más exige trabajar a altas temperaturas, superiores a 175 °C. A temperaturas de 140-160 °C los rendimientos no superan el 45%, disminuyendo conforme disminuye la temperatura, tal que a 140 °C son menores que 2% y no hay reacción a temperaturas iguales o menores que 130 °C (véanse los Ejemplos 1-5 (no de la invención) de esta memoria descriptiva).

Por tanto, los procedimientos hasta ahora existentes de obtención de glicidol a partir de carbonato de glicerol se llevan a cabo a vacío y a temperaturas superiores a 150 °C, más frecuentemente a temperaturas superiores a 175°C, lo que implica un elevado consumo energético. Así, por ejemplo, el documento US 7.888.517 B2 describe un
5 procedimiento para obtener glicidol a partir de carbonato de glicerol a vacío sin el empleo de catalizador o empleando como tal una sal neutra de un metal alcalino, tal como como sulfato o cloruro de sodio, o de un metal alcalino-térreo. Tal procedimiento conduce a bajos rendimientos de 39-45% cuando se realiza a temperaturas entre 155 °C y 160 °C (Ejemplos 2 a 4 de dicha invención) y exige trabajar a una temperatura de
10 200 °C en modo continuo (adición de carbonato de glicerol gota a gota) para obtener altos rendimientos (66%-79%, Ejemplos 4 y 5 de dicha invención). Es por tanto un procedimiento energéticamente muy costoso.

El documento US 2.856.413 describe un procedimiento para la obtención de glicidol a partir de carbonato de glicerol usando como catalizadores básicos tales como fosfatos,
15 pirofosfatos, cloruros, bromuros, acetatos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalino-térreos. Como queda patente en los ejemplos, la obtención de rendimientos superiores a 72% exige trabajar a vacío y a temperaturas superiores a 195 °C. Por tanto, este procedimiento es también energéticamente muy costoso.

El documento US 5.359.094 describe un procedimiento para la obtención de carbonato de glicerol por carbonilación de glicerol. No se reivindica la síntesis de glicidol; sin embargo, en su memoria descriptiva (p. 2, líneas 25-40) se menciona su síntesis por
20 descarboxilación de carbonato de glicerol usando como intervalo de temperatura más preferido 210 a 275 °C, como se ejemplifica en sus Ejemplos 3 y 4, y empleando como catalizadores sales de metales alcalinos o alcalino-térreos, tales como haluros, fosfatos, monohidrógenofosfatos, pirofosfatos, sulfatos, boratos, acetatos, carbonatos
25 y bicarbonatos. El procedimiento es energéticamente muy costoso.

El documento US 6.316.641 describe un procedimiento para la obtención de glicidol a partir de carbonatos cíclicos orgánicos, en particular carbonato de glicerol, a vacío en presencia de un poliol como disolvente y de un catalizador sólido que comprende una
30 zeolita tipo A o γ -alúmina. Sin embargo, se reivindican temperaturas superiores a 165 °C, siendo necesarias temperaturas superiores a 180 °C para obtener rendimientos superiores al 70%, por lo que este procedimientos es asimismo energéticamente muy costoso. Además, los hidrógenos activos de los grupos hidroxilo terminales del poliol

pueden activarse dando lugar a la polimerización por apertura de anillo tanto del carbonato de glicerol de partida como del glicidol formado.

El documento US 7.868.192 B1 describe un procedimiento para la obtención de glicidol a partir de carbonato de glicerol a vacío en presencia de disolventes que no
 5 tengan hidrógenos activos, tales como parafinas líquidas y/o polialquilenglicoles dimetil éter, usando sales neutras de metales alcalinos y alcalino-térreos como catalizadores. No se reivindica ningún intervalo de temperatura pero la empleada en los ejemplos está comprendida entre 180 °C (rendimiento 60%, a vacío, Ejemplo 5) y 250 °C (Ejemplo 6: presión ambiente, borboteo de nitrógeno, rendimiento 70%). Este
 10 procedimiento es asimismo energéticamente muy costoso.

El documento US 2014/0135512 A1 describe un procedimiento para obtener glicidol a partir de carbonato de glicerol usando como catalizadores líquidos iónicos derivados de metilimidazolio, en los que el anión de los líquidos iónicos tiene una basicidad en el intervalo de 0,60 a 0,80, basada en el parámetro de Kamlet-Taft. Los líquidos iónicos
 15 puede utilizarse solos o en combinación con una sal metálica tipo ácido de Lewis, tales como $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , SnCl_4 , MgCl_2 , AlCl_3 , y sus mezclas. Este procedimiento tiene los inconvenientes del alto coste de los líquidos iónicos y de la elevada temperatura de trabajo, entre 165 °C y 175 °C para obtener rendimientos de interés industrial, como como se pone de manifiesto en la Tabla 6 de dicho documento. A 140 °C el
 20 rendimiento de la reacción es 0%.

Por otra parte, se han descrito varios procedimientos para obtener glicidol a temperaturas menores que 100°C partiendo de glicerol y carbonato de dimetilo, empleando como catalizadores superbases como el DBU así como líquidos iónicos e hidróxidos de amonio cuaternario. El glicerol reacciona con el carbonato de dimetilo en
 25 presencia del catalizador básico para dar carbonato de glicerol que descarboxila a glicidol. Véanse, por ejemplo, S.K. Gade, M.K. Munshi, B.M. Chherawalla, V.H. Rane, A.A. Kelkar, *Catal. Commun.* **2012**, 27 184-88; R. Bai, H. Zhang, F. Mei, S. Wang, T. Li, Y. Gu, G. Li, *Green Chem.* **2013**, 15, 2929-2934; Y.T. Algoufi, U.G. Akpan, M. Asif, B.H. Hameed, *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, 487, 181-188, M.K. Munshi, S.M. Gade, V.H.
 30 Rane, A.A. Kelkar, *RSC Adv.* **2014**, 4, 32127-32133 y Y. Zhou, F. Ouyang, Z.-B. Song, Z. Yang and D.-J. Tao, *Catal. Commun.* **2015**, 66, 25-29. Sin embargo, estos procedimientos conducen a una mezcla compleja formada por los reactivos sin reaccionar, carbonato de glicerol intermedio sin reaccionar, glicidol así como los catalizadores y disolventes usados, de la que es difícil separar el glicidol dada la

facilidad con la que polimeriza. Estos procedimientos no son por tanto industrialmente viables.

Por tanto, existe la necesidad de un procedimiento industrialmente viable de fabricación de glicidol.

5

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

Los inventores proponen un procedimiento industrialmente viable de fabricación de glicidol, a partir de carbonato de glicerol que disminuye drásticamente el consumo
10 energético de los procedimientos existentes. Este procedimiento se ha conseguido mediante el nuevo uso de unos catalizadores que se describen a continuación, los cuales permiten una temperatura de trabajo menor o igual que 130 °C.

Así, la presente invención está relacionada con un procedimiento para fabricar glicidol por descarboxilación de carbonato de glicerol, que comprende las etapas de:

- 15 a) Poner en contacto, opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico, carbonato de glicerol con un catalizador seleccionado del grupo constituido por (C₁-C_n)-alcóxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos, estannatos metálicos, estannatos metálicos mixtos, y mezclas de los mismos, donde opcionalmente el
20 catalizador está soportado sobre un soporte seleccionado del grupo constituido por SiO₂, γ-Al₂O₃, MgO y ZrO₂; y
- b) Llevar a cabo la reacción a una temperatura menor o igual que 130 °C a presión reducida para separar continuamente el glicidol formado por evaporación.

25

El disolvente opcional debe ser de un punto de ebullición tal que no se separe del medio de reacción por evaporación a la presión reducida de trabajo y preferiblemente no tiene hidrógenos activos, es decir hidrógenos que puedan reaccionar con sitios básicos dando lugar a la formación de alcóxidos, los cuales pueden iniciar la
30 polimerización por apertura de anillo tanto del carbonato de glicerol de partida como del glicidol formado con la consiguiente drástica disminución del rendimiento de glicidol. Ejemplos no limitantes de disolventes son poliéteres con sus grupos OH

terminales protegidos, por ejemplo formando éteres, tales como, por ejemplo, polietilenglicol 400, 600 ó 2000 dimetil éter, o tetrametilenglicol dimetil éter.

La reacción puede realizarse tanto en semicontinuo como en continuo. En el primer modo el carbonato de glicerol y el catalizador se introducen en el reactor y el glicidol
5 se separa continuamente por evaporación a presión reducida. En el segundo procedimiento, el carbonato de glicerol se alimenta continuamente a un caudal predeterminado al reactor en el que previamente se ha introducido el catalizador, y el glicidol se separa continuamente por evaporación a presión reducida.

En una realización particular, los catalizadores son (C_1-C_n) -alcóxidos de metales
10 alcalinos y alcalino-térreos, y son preferentemente seleccionados del grupo constituido por metóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de sodio y etóxido de potasio. El término " (C_1-C_n) alcóxido" se refiere al radical $-O(C_1-C_n)$ alquilo, en donde el término alquilo se refiere a una cadena hidrocarburo lineal o ramificada, saturada que contiene de 1 a n átomos de carbono. El grupo alcóxido es saturado contiene solo enlaces
15 simples. El " (C_1-C_n) alcóxido" saturado puede estar sustituido o no sustituido según se describe en esta descripción.

En otra realización particular, los catalizadores tipo óxidos metálicos se seleccionan del grupo constituido por óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos y de metales seleccionados de entre zirconio, niobio, escandio, ytrio, lantano, zinc, cerio y estaño,
20 los cuales pueden usarse sin soportar o soportados sobre SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, MgO y ZrO_2 ; esto es, opcionalmente soportados sobre SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, MgO y ZrO_2 .

En otra realización particular, los catalizadores son óxidos metálicos mixtos y se seleccionan del grupo constituido por mezclas de dos o más óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos y de metales seleccionados de entre zirconio, niobio, escandio, ytrio, lantano, zinc, cerio y estaño, los cuales pueden usarse sin soportar o
25 soportados sobre SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, MgO y ZrO_2 .

En otra realización particular, los catalizadores son estannatos metálicos y estannatos metálicos mixtos y se seleccionan del grupo constituido por estannatos metálicos y estannatos metálicos mixtos de metales alcalinos y alcalino-térreos, preferiblemente
30 de sodio y de potasio. Estos catalizadores están opcionalmente soportados sobre SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, MgO y ZrO_2 . Los catalizadores tipo estannatos metálicos se obtienen por calcinación de los correspondientes estannatos comerciales hidratados a temperaturas superiores a 200 °C. Los catalizadores tipo estannatos metálicos mixtos

se obtienen tanto mezclando mecánicamente los correspondientes estannatos comerciales hidratados y calcinando a temperaturas superiores a 200 °C, o disolviendo los correspondientes estannatos comerciales hidratados en agua, evaporando el agua, secando el residuo y calcinando a temperaturas superiores a 200 °C. Los catalizadores tipo estannatos metálicos y estannatos metálicos mixtos soportados pueden, por ejemplo, obtenerse impregnando el soporte con una disolución acuosa del o de los estannatos metálicos a depositar, secando la mezcla y calcinando. El término “estannato” incluye ortoestannatos y metaestannatos. Por tanto la invención se refiere a ortoestannatos y metaestannatos metálicos y a ortoestannatos y metaestannatos metálicos mixtos.

Los catalizadores formados por óxidos y óxidos mixtos, soportados o sin soportar, pueden fabricarse mediante cualquiera de los procedimientos bien conocidos en la técnica. Así, por ejemplo, pueden obtenerse mediante: mezclado mecánico; impregnación húmeda del óxido que actúa como soporte con disoluciones de agentes precursores del óxido a depositar (ejemplos no limitantes son los nitratos, sulfatos, cloruros, acetatos, formiatos y oxalatos de los correspondientes metales) seguida de secado y calcinación; co-precipitación en medio básico de hidróxidos metálicos a partir de disoluciones acuosas de sales que contienen los metales correspondientes (ejemplos no limitantes son los nitratos, sulfatos, cloruros, acetatos, formiatos y oxalatos de los correspondientes metales) seguida de secado y calcinación; precipitación en medio básico de hidróxidos metálicos sobre uno de los óxidos a partir de disoluciones acuosas de sales que contienen los metales correspondientes (ejemplos no limitantes son los nitratos, sulfatos, cloruros, acetatos, formiatos y oxalatos de los correspondientes metales) seguida de secado y calcinación; y procedimientos sol-gel. En la bibliografía pueden encontrarse un gran número de referencias acerca de estos y otros procedimientos de referencia. Véase, por ejemplo, Handbook in Heterogeneous Catalysis, Ed. Ertl, Knözinger, Schüth, Weitkamp, 2nd edition, vol 2, Wiley-VCH, 2008.

La concentración de catalizador, en tanto por ciento en peso respecto al carbonato de glicerol, puede variar entre 0,001% y 10%, pero preferiblemente está comprendida entre 0,001% y 1%, pues concentraciones superiores conducen en muchos casos a una disminución del rendimiento. Sin querer ligarse de ningún modo a la teoría, se cree que la causa reside en que concentraciones elevadas de catalizador aumentan drásticamente la polimerización por apertura de anillo tanto del carbonato de glicerol

de partida como del glicidol formado dando lugar a la formación de poligliceroles con la consiguiente disminución del rendimiento de glicidol.

La temperatura de trabajo es menor o igual que 130°C, y en una realización particular preferiblemente está comprendida entre 100 °C y 130 °C.

- 5 En una realización particular de la invención, la presión de trabajo es menor o igual que 2 kPa, preferiblemente menor o igual que 1 kPa, y lo más preferiblemente está comprendida entre 0,2 kPa y 1 kPa. Cuando en la presente invención se habla de “presión reducida”, se entiende cualquier presión por debajo de la presión atmosférica.

- 10 El tiempo de reacción dependerá tanto del tiempo que tarde en convertirse completamente el carbonato de glicerol como del tipo de catalizador, de la presión de trabajo y de la temperatura. Los tiempos de reacción según la presente invención están comprendidos entre 30 min y 7 horas, preferiblemente entre 1 h y 4 h.

La invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos que se dan exclusivamente a modo ilustrativo y que no pretenden de ningún modo limitar el alcance de la misma.

15

EJEMPLOS

Procedimiento sintético general

- 20 Todas las reacciones se realizaron a presión reducida en un reactor de vidrio de 100 mL, conectado a una bomba de vacío. El reactor se sumergió en un baño colocado encima de una placa de calefacción para regular la temperatura de reacción. Entre el reactor y la bomba se colocó un condensador, por cuya camisa se recirculaba un líquido de refrigeración a -10 °C, conectado a un depósito colector del glicidol sumergido en un baño de refrigeración a -10 °C. En el modo de operación semicontinuo, se introdujeron en el reactor 0,065 moles de carbonato de glicerol y la
- 25 cantidad de catalizador especificada en cada ejemplo. La reacción se mantuvo con agitación magnética a la temperatura y presión reducida seleccionadas durante el tiempo de reacción deseado para separar continuamente por evaporación el glicidol formado. Finalizada la reacción, se rompió el vacío y el glicidol acumulado en el condensador se pesó para calcular el rendimiento.

En el modo de operación continuo el sistema experimental fue el mismo con la salvedad de que el carbonato de glicerol se alimentaba continuamente al reactor con una bomba de HPLC a un caudal predeterminado.

En la presente memoria todas las concentraciones de catalizador son en % en peso
5 relativas a la cantidad de carbonato de glicerol.

Ejemplos 1-5 (no de la invención)

Se realizaron varios experimentos según el modo de operación semicontinuo previamente descrito, sin catalizador y a diferentes temperaturas comprendidas entre 130 y 175°C. Los resultados se dan en la tabla 1. Los ejemplos 1 y 2 ponen de
10 manifiesto que no hay reacción por debajo de 130°C, el ejemplo 3 demuestra que la reacción a 140°C es casi inexistente y los ejemplos 4 y 5 que son necesarias temperaturas tan altas como 170°C para obtener rendimientos de interés industrial.

Tabla 1

Ejemplo	T (°C)	Presión (kPa)	Tiempo (h)	Y (%)
1	125	0,25	3	0
2	130	0,65	3	0
3	140	0,65	6	2
4	170	0,65	3	59
5	175	0,65	3	58

* Y: rendimiento de glicidol

15 Ejemplo 6 (de la invención)

Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo previamente descrito, usando como catalizador Cs₂O soportado sobre γ -Al₂O₃ con un contenido de Cs₂O del 60% en peso, preparado por el procedimiento de impregnación húmeda y calcinado a 900°C. La concentración de catalizador fue 0,65%, el tiempo de reacción
20 de 6 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 120°C. El rendimiento de glicidol fue 65,5%.

Este ejemplo, y los que siguen, pone de manifiesto como el uso de uno de los catalizadores de la invención permite realizar la reacción a una temperatura de 120°C, muy inferior a la de los procedimientos actualmente conocidos de obtención de glicidol

por descarboxilación de carbonato de glicidol, con un rendimiento que permite que el proceso sea industrialmente viable.

Ejemplo 7 (de la invención)

- Se realizó una reacción como en el Ejemplo 6, pero con una concentración de catalizador de 0,60%, un tiempo de reacción de 5 horas y una temperatura de 125°C. El rendimiento de glicidol fue 68,4%.

Ejemplo 8 (de la invención)

- Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador Cs₂O soportado sobre MgO con un contenido de Cs₂O del 30% en peso, preparado por el procedimiento de impregnación húmeda y calcinado a 600°C. La concentración de catalizador fue 0,2%, el tiempo de reacción de 6,5 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 130°C. El rendimiento de glicidol fue 70,5%.

Ejemplo 9 (de la invención)

- Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador Cs₂O soportado sobre MgO con un contenido de Cs₂O del 30% en peso, preparado por el procedimiento de impregnación húmeda y calcinado a 600°C. La concentración de catalizador fue 0,27%, el tiempo de reacción de 4,5 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 130°C. El rendimiento de glicidol fue 70,4%.

Ejemplo 10 (de la invención)

- Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador Cs₂O obtenido por calcinación de carbonato de cesio a 600°C. La concentración de catalizador fue 0,2%, el tiempo de reacción de 3 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 130°C. El rendimiento de glicidol fue 67%.

Ejemplo 11 (de la invención)

- Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador CaO calcinado a 900°C. La concentración de catalizador fue 0,16%, el tiempo de reacción de 6 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 130°C. El rendimiento de glicidol fue 67%.

Ejemplo 12 (de la invención)

- Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como

catalizador CaO soportado sobre ZrO_2 con un contenido de CaO del 5% en peso, preparado por el procedimiento de impregnación húmeda y calcinado a 800°C. La concentración de catalizador fue 0,5%, el tiempo de reacción de 6 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 130°C. El rendimiento de glicidol fue 53,4%.

5 Ejemplo 13 (de la invención)

Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador Na_2SnO_3 obtenido por calcinación del trihidrato a 350°C. La concentración de catalizador fue 0,09%, el tiempo de reacción de 6 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 125°C. El rendimiento de glicidol fue 66%.

10 Ejemplo 14 (de la invención)

Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador Na_2SnO_3 soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un contenido de Na_2SnO_3 del 60% en peso, preparado por el procedimiento de impregnación húmeda y calcinado a 600°C. La concentración de catalizador fue 0,47%, el tiempo de reacción de 5 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 125°C. El rendimiento de glicidol fue 69%.

Ejemplo 15 (de la invención)

Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador K_2O soportado sobre MgO con un contenido de K_2O del 30% en peso, preparado por el procedimiento de impregnación húmeda a partir de KOH y calcinado a 600°C. La concentración de catalizador fue 0,2%, el tiempo de reacción de 6,5 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 125°C. El rendimiento de glicidol fue 66%.

Ejemplo 16 (de la invención)

Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador K_2O soportado sobre MgO con un contenido de K_2O del 30% en peso, preparado por el procedimiento de impregnación húmeda a partir de KOH y calcinado a 700°C. La concentración de catalizador fue 0,43%, el tiempo de reacción de 7 horas, la presión de 0,25 kPa, la temperatura de 125°C y como disolvente se usó polietilenglicol dimetil éter de peso molecular 2000 en una proporción del 55,5% en peso con respecto a la suma de disolvente y carbonato de glicerol. El rendimiento de glicidol fue 74%.

Ejemplo 17 (de la invención)

Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador MgO calcinado a 600°C. La concentración de catalizador fue 0,46%, el tiempo de reacción de 6 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 130°C. El
5 rendimiento de glicidol fue 56%.

Ejemplo 18 (de la invención)

Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador metóxido de sodio. La concentración de catalizador fue 0,45%, el tiempo de reacción de 2 horas, la presión de 0,20 kPa y la temperatura de 125°C. El
10 rendimiento de glicidol fue 60,7%.

Ejemplo 19 (de la invención)

Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador una mezcla preparada mecánicamente de Na_2SnO_3 y Sc_2O_3 , con un contenido de este último de 37% en peso, y calcinada a 350°C. La concentración de
15 catalizador fue 1,5%, el tiempo de reacción de 2 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 125°C. El rendimiento de glicidol fue 59%.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para fabricar glicidol por descarboxilación de carbonato de glicerol, que comprende las etapas de:
 - 5 (a) Poner en contacto, opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico, carbonato de glicerol con un catalizador seleccionado del grupo constituido por (C₁-C_n)-alcóxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos, estannatos metálicos, estannatos metálicos mixtos, y mezclas de los mismos, donde opcionalmente el
 - 10 catalizador está soportado sobre un soporte seleccionado del grupo constituido por SiO₂, γ-Al₂O₃, MgO y ZrO₂; y
 - (b) Llevar a cabo la reacción a una temperatura menor o igual que 130 °C a presión reducida para separar continuamente el glicidol formado por evaporación.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los catalizadores son (C₁-C_n)-alcóxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos y se seleccionan del grupo constituido por metóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de sodio y etóxido de potasio.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los catalizadores son óxidos metálicos y se seleccionan del grupo constituido por óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos y de metales seleccionados de entre zirconio, niobio, escandio, ytrio, lantano, zinc, cerio y estaño, opcionalmente soportados sobre SiO₂, γ-Al₂O₃, MgO y ZrO₂.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los catalizadores son óxidos metálicos mixtos y se seleccionan del grupo constituido por mezclas de dos o más óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos y de metales seleccionados de entre zirconio, niobio, escandio, ytrio, lantano, zinc, cerio y estaño, opcionalmente soportados sobre SiO₂, γ-Al₂O₃, MgO y ZrO₂.
- 30 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los catalizadores son estannatos y se seleccionan del grupo constituido por estannatos metálicos y estannatos metálicos mixtos de metales alcalinos y alcalino-térreos, opcionalmente soportados sobre SiO₂, γ-Al₂O₃, MgO y ZrO₂.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que los estannatos metálicos y

estannatos metálicos mixtos de metales alcalinos, son de sodio y de potasio.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en el que la concentración de catalizador está comprendida entre 0,001% y 10%, en tanto por ciento en peso respecto al carbonato de glicerol.
- 5 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, en el que la concentración de catalizador está comprendida entre 0,001% y 1%, en tanto por ciento en peso respecto al carbonato de glicerol.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, en el que la presión de trabajo es menor o igual que 2 kPa.
- 10 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, en el que la presión de trabajo es menor o igual que 1 kPa.
11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, en el que la presión de trabajo está comprendida entre 0,2 kPa y 1 kPa.
12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, en el que la temperatura de la
15 reacción está en el intervalo de 100 a 130°C.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que se lleva a cabo en modo semicontinuo
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que se lleva a cabo en modo continuo