

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 890**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/03** (2006.01)

**C07C 29/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2007 PCT/EP2007/051983**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2007 WO07099161**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2007 E 07726583 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 1993985**

54 Título: **Proceso para preparar 1,2-propanodiol**

30 Prioridad:

**03.03.2006 EP 06004414**  
**03.03.2006 US 778371 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.02.2018**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**67056 Ludwigshafen am Rhein , DE**

72 Inventor/es:

**HENKELMANN, JOCHEM;**  
**BECKER, MICHAEL;**  
**BÜRKLE, JOCHEN;**  
**WAHL, PETER;**  
**THEIS, GERHARD y**  
**MAURER, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 654 890 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

Proceso para preparar 1,2-propanodiol

5 La presente invención se relaciona con un proceso para preparar 1,2-propanodiol, que comprende someter una corriente que contiene glicerol, particularmente una corriente obtenida a escala industrial en la preparación de biocombustible, a una hidrogenación.

10 La disminución de las reservas de petróleo y el incremento de los precios del combustible están provocando un interés creciente en la sustitución de los combustibles producidos a base de petróleo por alternativas más económicas y ecológicas. Desde hace tiempo se conocen procesos para producir combustibles a partir de mezclas de partida que contienen grasas o aceites biogénicos o aceites usados, por ejemplo, provenientes de restaurantes o grasas animales, y el aceite de colza tiende a ser usado actualmente en Europa Central como material de partida para producir combustibles biogénicos. Los aceites y las grasas biogénicos en sí mismos son menos apropiados como combustibles para motores, ya que deben ser purificados de antemano con métodos generalmente complicados. Éstos abarcan la eliminación de las lecitinas, los hidratos de carbono y las proteínas, la remoción del denominado lodo de petróleo y la separación de los ácidos grasos libres presentes en cantidades relativamente grandes, por ejemplo, en el aceite de colza. Sin embargo, los aceites vegetales tratados de esta manera tienen propiedades técnicas diferentes de las de los combustibles diesel convencionales en diversos aspectos. Por ejemplo, generalmente tienen una densidad más alta, una cantidad de cetanos menor y una viscosidad varias veces mayor que el combustible diesel. Esto da como resultado un deterioro inaceptable de las propiedades del combustible, por ejemplo, un comportamiento de marcha no uniforme en el motor, un incremento sustancial de la emisión de ruido, y debido a su viscosidad mayor, una atomización y una combustión menores en la cámara de combustión. Por consiguiente, el uso de aceites vegetales puros en motores convencionales provoca una coquización asociada a una mayor emisión de partículas. Se sabe que estos problemas pueden resolverse convirtiendo los triglicéridos (ésteres de ácidos grasos de glicerol) presentes en las mezclas de partida con aceites y grasas biogénicos en ésteres monoalquílicos de ácidos grasos, particularmente ésteres metílicos o etílicos. Estos ésteres, también conocidos como "biocombustibles", generalmente se usan en los motores diesel sin modificaciones importantes, e incluso suelen ser útiles para disminuir la emisión de hidrocarburos no quemados y partículas de hollín, en comparación con un combustible diesel normal. La transesterificación de los triglicéridos para la producción de biocombustibles también da como resultado glicerol (aproximadamente 10%), que debería aprovecharse en aras de la economía y la sustentabilidad. Por ende, existe una necesidad de procesos eficaces y económicos donde también pueda aprovecharse el glicerol obtenido en la producción de biocombustibles. Estos procesos también deberían ser particularmente apropiados para la aprovechar otras corrientes de glicerol disponibles a escala industrial.

En US 2360844 se describe un proceso para preparar jabones donde se transesterifica un glicérido en bruto con alcanos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y se separa el glicerol liberado de los ésteres monoalquílicos. No se describe el aprovechamiento del glicerol obtenido.

35 En US 5354878 se describe un proceso para preparar ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos superiores con un contenido bajo de glicerol residual mediante la transesterificación de triglicéridos de ácidos grasos, y el uso de estos ésteres como combustibles diesel.

40 En DE 102 43 700 A1 se describe un proceso sin presión para preparar ésteres alquílicos de ácidos grasos superiores, particularmente biocombustible, a partir de mezclas de partida de triglicéridos de ácidos grasos que comprenden ácidos grasos libres, mediante una combinación de una esterificación ácida y una transesterificación básica. El glicerol obtenido en la transesterificación se usa parcialmente como agente de arrastre en la esterificación de ácidos grasos libres.

45 Se sabe que los alcoholes con una hidridad relativamente alta pueden convertirse en alcoholes con una hidridad más baja mediante una hidrogenación catalítica. En este contexto, en la Patente Alemana 524 101 se describe un proceso de este tipo donde, entre otros pasos, el glicerol se somete a una hidrogenación en una fase gaseosa, en presencia de un catalizador de hidrogenación con hidrógeno en un exceso considerable. Específicamente, para hidrogenar el glicerol se usan catalizadores de cobre o cobalto activados con Cr.

50 En la Patente Alemana 541 362 se describe un proceso para hidrogenar compuestos polioxílicos, por ejemplo, glicerol, en presencia de catalizadores, a temperaturas elevadas, superiores a 150°C, y a una presión superatmosférica. Específicamente, se describe la hidrogenación del glicerol usando un catalizador de níquel a una temperatura de entre 200°C y 240°C y una presión de hidrógeno de 100 atm.

R. Connor y H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 54, 1932, páginas 4678-4690, describen la hidrogenólisis de compuestos orgánicos que contienen oxígeno, entre otros, glicerol al 98%, para proveer 1,2-propanodiol, en presencia de un catalizador de óxido de cobre-cromo-bario.

C. Montassier et al., Bulletin de Société Chimique de France, 1989, N° 2, páginas 148-155, describen el análisis del mecanismo de una reacción de hidrogenación catalítica de polioles en presencia de diversos catalizadores metálicos, por ejemplo, glicerol en presencia de cobre Raney.

5 J. Chaminand et al., Green Chem., 6, 2004, páginas 359-361, describen la hidrogenación de soluciones de glicerol acuosas a 180°C, con una presión de hidrógeno de 80 bar, en presencia de catalizadores metálicos con soportes a base de Cu, Pd y Rh.

10 En DE 43 02 464 A1 se describe un proceso para preparar 1,2-propanodiol mediante la hidrogenación de glicerol, en presencia de un catalizador heterogéneo a presiones de entre 20 y 300 bar, particularmente entre 100 y 250 bar, y temperaturas de entre 150°C y 320°C, donde se hace pasar glicerol en forma de vapor o líquido sobre un lecho con un catalizador. Entre otros catalizadores, se menciona el cromito de cobre, el óxido de cobre y cinc, el óxido de cobre y aluminio y el dióxido de silicio de cobre. No se describe el uso de las corrientes que contienen glicerol provenientes de la producción de biocombustibles ni los tratamientos preliminares a las que pueden ser sometidas antes de usarlas en una hidrogenación.

15 En EP 0 523 015 se describe un proceso para la hidrogenación catalítica de glicerol para preparar 1,2-propanodiol y 1,2-etanodiol en presencia de un catalizador de Cu/Zn a una temperatura de al menos 200°C. En este proceso, se usa glicerol como una solución acuosa con un contenido de glicerol de entre 20% y 60% en peso, donde el contenido máximo de glicerol en los ejemplos de trabajo es de 40% en peso.

20 En WO 2005/095536 se describe un proceso a una presión baja para convertir glicerol en propilenglicol, donde se somete una corriente que contiene glicerol y tiene un contenido de agua no superior a 50% en peso a una hidrogenación catalítica a una temperatura en el rango de entre 150°C y 250°C y una presión en el rango de entre 1 y 25 bar.

25 M. A. Dasari et al., Appl. Chem., A: General, 281, 2005, páginas 225-231, describen un proceso para hidrogenar glicerol a presión baja y proveer propilenglicol a una temperatura de 200°C, con una presión de hidrógeno de 200 psi (13,79 bar), en presencia de un catalizador de níquel, paladio, platino, cobre o cromito de cobre. Se evaluaron diversos parámetros para la reacción, entre otros, el contenido de agua en el glicerol empleado. Se descubrió que, aunque la conversión se incrementaba al disminuirse el contenido de agua, podía obtenerse una selectividad mayor en este proceso a una presión baja con un contenido de agua de 20% en peso.

30 En US 5616817 se describe un proceso para preparar 1,2-propanodiol mediante la hidrogenación catalítica de glicerol a una temperatura elevada y una presión superatmosférica, donde se hace reaccionar glicerol con un contenido de agua no superior a 20% en peso en presencia de un catalizador que comprende entre 40% y 70% en peso de cobalto, de ser apropiado, manganeso y/o molibdeno, y un contenido bajo de cobre, de entre 10% y 20% en peso. La temperatura aproximada está en el rango de entre 180°C y 270°C, y la presión está en el rango de entre 100 y 700 bar, preferiblemente entre 200 y 325 bar.

35 El objetivo de la presente invención fue proveer un proceso para preparar 1,2-propanodiol que permitiera la hidrogenación de corrientes que contuvieran glicerol con una selectividad alta y/o un consumo de energía bajo, según fuera necesario, por ejemplo, para separar el agua. El proceso debía ser particularmente apropiado para el procesamiento ulterior de corrientes que contuvieran glicerol obtenidas a escala industrial, tales como las obtenidas en la transesterificación de triglicéridos de ácidos grasos para preparar ésteres alquílicos de ácidos grasos superiores.

Por ende, la invención se relaciona con un proceso para preparar 1,2-propanodiol, que comprende

40 (a) proveer una corriente que contiene glicerol y tiene un contenido de agua en el rango de entre 3% y 30% en peso y

(b) someter la corriente que contiene glicerol a una hidrogenación en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene cobre, a una temperatura de entre 100°C y 320°C y una presión de entre 100 y 325 bar.

45 De ser apropiado, el producto de la hidrogenación obtenido en el paso (b) puede someterse a al menos un paso de procesamiento ulterior (paso (c)).

50 En principio, cualquier corriente que contiene glicerol, incluyendo las provenientes de procesos industriales con las purzas correspondientes, son apropiadas para usarlas en el proceso según la invención. En particular, éstas abarcan corrientes que contienen glicerol provenientes del procesamiento de materiales de partida que contienen aceites y/o grasas, por ejemplo, de la producción de jabón, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, etcétera. La corriente que contiene glicerol del paso (a) preferiblemente es una corriente que contiene glicerol proveniente de la preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos superiores mediante la transesterificación de triglicéridos de ácidos grasos, que

en particular podría obtenerse en la producción de “biocombustibles”. Esta forma de realización del proceso según la invención se describe con mayor detalle más adelante.

5 La corriente que contiene glicerol usada en el paso (a) preferiblemente tiene un contenido de agua no superior a 30% en peso, preferiblemente no superior a 20% en peso. En particular, se prefiere un contenido de agua correspondiente al del monohidrato de glicerilo (cuyo contenido de agua es de 16,3% en peso) o inferior. En otra forma de realización especial, se usa una corriente que contiene glicerol sustancialmente anhidra. En el contexto de la presente invención, “sustancialmente anhidro” hace referencia a un contenido de agua no superior a 3% en peso. Mediante el uso de corrientes que contienen glicerol y tienen un contenido de agua en un rango de hasta 30% en peso, particularmente hasta 20% en peso, puede prepararse 1,2-propanodiol con un rendimiento y una selectividad elevados, en rangos de temperatura y presión apropiados para una hidrogenación. También pueden hidrogenarse corrientes que contienen glicerol que no son sustancialmente anhidras, particularmente corrientes que tienen un contenido de agua mayor que el monohidrato de glicerilo, con un rendimiento y una selectividad elevados, pero se trata de procesos menos económicos a causa de una mayor necesidad de espacio y tiempo. Sin embargo, un contenido de agua en el rango de entre 3% y 30% en peso puede ser ventajoso para las propiedades reológicas durante la hidrogenación. En este contexto, una forma de realización especial del proceso según la invención se relaciona con el uso de corrientes que contienen glicerol y tienen un contenido de agua en el rango de entre 3% y 30% en peso, preferiblemente entre 5% y 20% en peso, para disminuir la viscosidad durante la hidrogenación.

20 Las corrientes que contienen glicerol pueden comprender al menos un solvente orgánico adicional, preferiblemente miscible con glicerol (y por ende, también miscible con agua), en lugar del agua o además de ella. Las corrientes que contienen glicerol del paso (a) preferiblemente tienen un contenido total del solvente no superior a 20% en peso, en particular preferiblemente no superior a 15% en peso, particularmente no superior a 10% en peso, y especialmente no superior a 5% por peso. Si se usan mezclas de solventes que comprenden agua y al menos un solvente orgánico miscible con glicerol o agua, la proporción del solvente orgánico preferiblemente no es superior a 50% en peso, y en particular preferiblemente no es superior a 20% en peso, en función del peso total del solvente. Los solventes orgánicos miscibles con glicerol apropiados abarcan alcanoles C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, terbutanol, polioles o monoalquiléteres o dialquiléteres de éstos, éteres cíclicos, por ejemplo, dioxano o tetrahidrofurano, etcétera. Otros solventes apropiados abarcan hidrocarburos aromáticos como el benceno, el tolueno o los xilenos. Los solventes orgánicos preferidos son los alcanoles C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, particularmente el metanol, el etanol o las mezclas de éstos con agua. Sin embargo, las corrientes que contienen glicerol usadas en el paso (a) preferiblemente no contienen solventes orgánicos.

30 Las corrientes que contienen glicerol del paso (a) pueden someterse a al menos un paso de procesamiento ulterior. Esto abarca, por ejemplo, al menos un paso de purificación para eliminar los componentes indeseables. Esto también puede abarcar la disminución del contenido de agua, y/o de estar presentes, los solventes orgánicos.

35 Dependiendo de su origen, las corrientes que contienen glicerol también pueden comprender sales inorgánicas como componentes indeseables. Éstas pueden separarse del glicerol en bruto mediante los procesamientos ulteriores que se describen más adelante. Un tratamiento térmico (por ejemplo, con un evaporador Sambay) es especialmente apropiado para este propósito.

40 Dependiendo de su origen, las corrientes que contienen glicerol también pueden comprender venenos de catalizadores, es decir, componentes que afectan adversamente la hidrogenación al desactivar el catalizador de hidrogenación. Éstos abarcan, por ejemplo, compuestos con nitrógeno, por ejemplo, aminas, o compuestos con azufre, por ejemplo, ácido sulfúrico, sulfuro de hidrógeno, tioalcoholes, tioéteres, por ejemplo, sulfuro de dimetilo o disulfuro de dimetilo, sulfuro de óxido de carbono, aminoácidos, por ejemplo, aminoácidos con azufre o grupos nitrogenados adicionales, ácidos grasos o sales de éstos, etcétera. Los venenos de catalizadores también abarcan compuestos halogenados, trazas de agentes de extracción convencionales, por ejemplo, acetonitrilo o N-metilpirrolidona, etcétera, y de ser apropiado, compuestos orgánicos de fósforo o arsénico. Un veneno de catalizador frecuentemente presente en las corrientes que contienen glicerol provenientes del refinamiento de aceites o grasas es el ácido sulfúrico, que se usa como catalizador en la esterificación o la transesterificación.

50 Para procesar las corrientes que contienen glicerol del paso (a), puede usarse, por ejemplo, un tratamiento térmico, preferiblemente una destilación, una adsorción, un intercambio iónico, una separación a través de una membrana, una cristalización, una extracción o una combinación de dos o más de estos métodos. Los métodos de separación a través de membranas donde se usan membranas con poros con tamaños definidos son especialmente apropiados para disminuir el contenido de agua y/o eliminar las sales. La cristalización también puede abarcar la congelación parcial de las corrientes que contienen glicerol sobre superficies enfriadas. De este modo, pueden eliminarse las impurezas que se acumulan en la fase sólida.

55 En una primera forma de realización, la corriente que contiene glicerol del paso (a) se somete a una destilación para disminuir el contenido de agua y/o eliminar los componentes que afectan negativamente la hidrogenación catalítica. Esto puede realizarse en principio con métodos de destilación convencionales conocidos por aquellos versados en la

técnica. Los aparatos apropiados para los tratamientos de destilación abarcan columnas de destilación, por ejemplo, columnas con bandejas, que pueden estar equipadas con tapas, placas con tamices, bandejas con tamices, envases apilados, envases descargados, válvulas, salidas laterales, etcétera, evaporadores, por ejemplo, evaporadores con películas delgadas, evaporadores con películas descendentes, evaporadores con una circulación forzada o evaporadores de Sarnby, etcétera, y combinaciones de éstos. La eliminación del ácido sulfúrico incluso puede ocurrir como resultado de una destilación simple, particularmente una destilación con un recorrido corto.

Se describen procesos de separación apropiados en los siguientes documentos: Sattler, Klaus: Thermische Trennverfahren, 3ª edición, Wiley VCH, 2001; Schlünder, E. U., Thurner, F., Destillation, Absorption, Extraction, Springer Verlag, 1995; Mersmann, Alfons, Thermische Verfahrenstechnik, Springer Verlag, 1980; Grassmann, P., Widmer, F., Einführung in die thermische Verfahrenstechnik, de Gruyter, 1997; Weiß, S., Militzer, K.-E., Gramlich, K., Thermische Verfahrenstechnik, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1993. Estos documentos se incorporan en la presente.

En otra forma de realización, la corriente que contiene glicerol del paso (a) se somete a una desulfuración catalítica, de ser apropiado en presencia de hidrógeno, para disminuir el contenido de compuestos con azufre, especialmente compuestos aromáticos con azufre. Los agentes de desulfuración apropiados comprenden un componente metálico, donde los metales preferiblemente se seleccionan entre los metales de los grupos 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 de la tabla periódica de los elementos. Los metales se seleccionan particularmente entre Mo, Ni, Cu, Ag, Zn o combinaciones de éstos. Otros componentes apropiados de los agentes de desulfuración son los agentes dopantes. El componente metálico puede emplearse como una forma oxidada, una forma reducida o una mezcla que comprende componentes oxidados y reducidos. Los componentes activos de los agentes de desulfuración (los uno o más componentes metálicos y los uno o más agentes dopantes opcionales) pueden aplicarse sobre un material de soporte. Los soportes apropiados principalmente abarcan los adsorbentes y los soportes para catalizadores que se detallan más adelante. Preferiblemente, el material de soporte se selecciona entre carbón activado, grafitos, negro de humo,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , SiC, silicatos, zeolitas, tierra arcillosa (por ejemplo, bentonita) o combinaciones de éstos. La aplicación de al menos un componente metálico y opcionalmente otros componentes sobre un material de soporte puede realizarse con métodos conocidos en la técnica, por ejemplo mediante una precipitación (concurrente) o una impregnación. Los agentes de desulfuración pueden estar presentes como cuerpos geométricos, por ejemplo, esferas, anillos, cilindros, cubos, cuboides, etcétera. Los agentes de desulfuración sin soportes pueden prepararse con procesos de conformación habituales, por ejemplo, extrusión, formación de tabletas, etcétera. La forma de los agentes de desulfuración con soportes está determinada por la forma de los soportes. Los agentes de desulfuración pueden emplearse, por ejemplo, en forma de cilindros prensados, tabletas, pastillas, ruedas, anillos, estrellas o productos extruidos, tales como productos extruidos sólidos, polilobulados (por ejemplo, trilobulados), huecos o alveolares. Preferiblemente, como catalizador para la desulfuración se usa un agente de desulfuración que comprende cobre y cinc en una proporción atómica de entre 1:0,3 y 1:10, preferiblemente entre 1:0,5 y 1:3, particularmente entre 1:0,7 y 1:1,5. Preferiblemente, se emplea un agente de desulfuración que comprende entre 35% y 45% en peso de óxido de cobre, entre 35% y 45% en peso de óxido de cinc y entre 10% y 30% en peso de alúmina. En una forma de realización especial, el agente de desulfuración es un componente que puede usarse como catalizador de hidrogenación en el paso (b). En este contexto, pueden consultarse las listas de catalizadores de hidrogenación y los procesos para prepararlos que se describen en la presente.

En una configuración de esta variante del proceso, las corrientes que contienen glicerol se ponen en contacto con un agente de desulfuración en al menos una zona de desulfuración y luego se hidrogenan en al menos una zona de reacción.

Aquellos versados en la técnica han de percatarse de que la configuración y la disposición específicas de las una o más zonas de desulfuración y reacción pueden determinarse de cualquier manera conocida. Es posible que las zonas de desulfuración y reacción estén separadas en el espacio, es decir, separadas estructuralmente debido a la configuración del aparato, o que haya una o más zonas de desulfuración/hidrogenación comunes.

El agente de desulfuración con cobre y cinc puede obtenerse, por ejemplo, mediante una precipitación individual o concurrente convencional, y puede usarse en una forma oxidada o reducida.

En una forma de realización particular, el agente de desulfuración con cobre y cinc comprende al menos cobre, cinc y aluminio, donde la proporción atómica entre el cobre, el cinc y el aluminio está en el rango de entre 1:0,3:0,05 y 1:10:2, preferiblemente entre 1:0,6:0,3 y 1:3:1, y particularmente entre 1:0,7:0,5 y 1:1,5:0,9.

Para efectuar la conversión en la forma reducida, puede someterse el agente de desulfuración a una reducción con hidrógeno. Ésta se realiza a una temperatura aproximada de entre 150°C y 350°C, preferiblemente entre 150°C y 250°C, en presencia de hidrógeno diluido con un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, argón o metano, particularmente nitrógeno, de modo tal que el contenido de hidrógeno sea de 10% en volumen o menos, preferiblemente 6% en volumen o menos, particularmente entre 0,5% y 4% en volumen. El agente de desulfuración con cobre y cinc obtenido (en una "forma reducida") puede usarse sin modificaciones en la desulfuración.

En una forma de realización, la desulfuración de la corriente que contiene glicerol se realiza sobre un agente de desulfuración con cobre y cinc en una forma oxidada, sin la adición de hidrógeno.

En otra forma de realización, la desulfuración de la corriente que contiene glicerol se realiza sobre un agente de desulfuración con cobre y cinc en una forma oxidada, en presencia de hidrógeno.

- 5 En otra forma de realización, la desulfuración de la corriente que contiene glicerol se realiza sobre un agente de desulfuración con cobre y cinc en una forma reducida, sin la adición de hidrógeno.

En otra forma de realización, la desulfuración de la corriente que contiene glicerol se realiza sobre un agente de desulfuración con cobre y cinc en una forma reducida, en presencia de hidrógeno.

- 10 Usualmente, la desulfuración se realiza a una temperatura en el rango de entre 40°C y 200°C, particularmente entre 50°C y 180°C, especialmente entre 60°C y 160°C, preferiblemente entre 70°C y 120°C, y a una presión de entre 1 y 40 bar, particularmente entre 1 y 32 bar, preferiblemente entre 1,5 y 5 bar, especialmente entre 2,0 y 4,5 bar. La desulfuración puede realizarse en presencia de gases inertes, por ejemplo, nitrógeno, argón o metano. Sin embargo, la desulfuración generalmente se realiza sin la adición de gases inertes.

- 15 En general, si se lo desea, se emplea hidrógeno con una pureza de 99,8% en volumen o más, particularmente 99,9% en volumen o más, preferiblemente 99,95% en volumen o más. Estas purezas se aplican análogamente al hidrógeno que se emplea en las activaciones catalíticas correspondientes, de ser apropiado.

- 20 Normalmente, la proporción en peso entre la corriente que contiene glicerol y el hidrógeno está en el rango de entre 40000:1 y 1000:1, particularmente en el rango de entre 38000:1 y 5000:1, más particularmente en el rango de entre 37000:1 y 15000:1, preferiblemente en el rango de entre 36000:1 y 25000:1, especialmente en el rango de entre 35000:1 y 30000:1.

La corriente que contiene glicerol desulfurizada generalmente tiene un contenido de impurezas que contienen azufre, especialmente compuestos aromáticos con azufre, no superior a 70 ppb, preferiblemente no superior a 50 ppb, donde el contenido de azufre total es de 200 ppb o menos, preferiblemente 150 ppb o menos, particularmente 100 ppb o menos.

- 25 Con los agentes de desulfuración descritos con anterioridad, también puede disminuirse o eliminarse el cloro, el arsénico, el fósforo o los compuestos que los contienen del hidrocarburo aromático o la mezcla de hidrocarburos aromáticos.

En otra forma de realización, la corriente que contiene glicerol del paso (a) se pone en contacto con al menos un adsorbente para eliminar los componentes que afectan negativamente la hidrogenación catalítica.

- 30 Los adsorbentes generalmente tienen un área superficial específica, determinada con el método de BET, en el rango aproximado de entre 10 y 2000 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente en el rango de entre 10 y 1500 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente en el rango de entre 10 y 400 m<sup>2</sup>/g, especialmente en el rango de entre 60 y 250 m<sup>2</sup>/g.

- 35 Los adsorbentes apropiados abarcan, por ejemplo, alúminas activas. Se los prepara, por ejemplo, a partir de hidróxido de aluminio, que puede obtenerse a partir de soluciones de sales de aluminio con métodos de precipitación convencionales. Las alúminas activas apropiadas para el proceso según la invención también pueden obtenerse a partir de geles de hidróxido de aluminio. Para preparar estos geles, por ejemplo, puede activarse hidróxido de aluminio precipitado con pasos de tratamiento convencionales, por ejemplo, filtración, lavado y secado, y luego, de ser apropiado, trituración o aglomeración. Si se lo desea, la alúmina resultante también puede someterse a un método de conformación, por ejemplo, extrusión, granulación, formación de tabletas, etcétera. Los adsorbentes apropiados  
40 preferiblemente abarcan Selexsorb<sup>TM</sup>, de Alcoa.

Los adsorbentes apropiados también pueden ser sólidos que contienen alúmina. Éstos abarcan, por ejemplo, las denominadas arcillas, que también contienen alúmina como componente principal.

Otros adsorbentes apropiados abarcan los fosfatos de aluminio.

- 45 Otros adsorbentes apropiados abarcan las sílices, que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la deshidratación y la activación de geles de sílice. Un proceso adicional para preparar sílice abarca la hidrólisis de tetracloruro de silicio en una llama, donde pueden obtenerse sílices con propiedades superficiales deseadas diferentes en función de los parámetros de la reacción, por ejemplo, la composición estequiométrica de la mezcla de partida y la temperatura.

Otros adsorbentes apropiados abarcan los geles de sílice, que también contienen sílices como componente principal. Éstos abarcan, por ejemplo, la tierra de diatomeas obtenida a partir de sedimentos silíceos.

5 Otros adsorbentes apropiados abarcan los dióxidos de titanio y los dióxidos de circonio, según se describe, por ejemplo, en Römpp, Chemie-Lexikon, 9ª edición (edición rústica), vol. 6, página 4629 y subsiguientes y página 5156 y subsiguientes, y en la literatura citada en esta publicación, que se incorpora en la presente en su totalidad.

Otros adsorbentes apropiados abarcan los fosfatos, particularmente los fosfatos condensados, por ejemplo, fosfatos condensados o calcinados, que tienen un área superficial activa grande. Los fosfatos apropiados se describen, por ejemplo, en Römpp, Chemie-Lexikon, novena edición (edición rústica) vol. 4, página 3376 y subsiguientes, y en la literatura citada en esta publicación, que se incorpora en la presente en su totalidad.

10 Otros adsorbentes apropiados abarcan los adsorbentes que contienen carbono, preferiblemente carbón activado. El carbón activado generalmente abarca carbono con una estructura porosa y un área superficial interna grande. Para preparar carbón activado, se calientan materiales de partida que contienen carbono vegetal, animal y/o mineral, por ejemplo, con agentes deshidratantes, por ejemplo, cloruro de cinc o ácido fosfórico, o se los carboniza mediante una destilación en seco y luego se los activa oxidativamente. Para este propósito, por ejemplo, el material carbonizado  
15 puede tratarse a una temperatura elevada, aproximadamente entre 700°C y 1000°C, con vapor, dióxido de carbono y/o mezclas de éstos.

También pueden usarse intercambiadores de iones y/o resinas adsorbentes.

20 Los adsorbentes preferiblemente se seleccionan entre dióxidos de titanio, dióxidos de circonio, sílices, tierra de diatomeas, alúminas, sólidos con alúmina, fosfatos de aluminio, silicatos de aluminio naturales o sintéticos, fosfatos, adsorbentes con carbono o mezclas de éstos.

Los adsorbentes generalmente tienen un área superficial específica, determinada con el método de BET, en el rango aproximado de entre 10 y 2000 m<sup>2</sup>/g, particularmente en el rango de entre 10 y 1500 m<sup>2</sup>/g, especialmente en el rango de entre 20 y 600 m<sup>2</sup>/g.

25 Para eliminar los componentes indeseables por adsorción, particularmente los componentes que afectan negativamente la hidrogenación catalítica, la corriente que contiene glicerol del paso (a) se pone en contacto con al menos un adsorbente en una zona de adsorción.

30 En una forma de realización especial, se emplea un adsorbente que comprende al menos un componente que también puede usarse como catalizador de hidrogenación en el paso (b). Pueden usarse los catalizadores de hidrogenación que se describirán con mayor detalle más adelante. También pueden usarse combinaciones de dos o más adsorbentes. Pueden emplearse exclusivamente componentes que también son útiles como catalizadores de hidrogenación, pueden emplearse exclusivamente adsorbentes no apropiados como catalizadores de hidrogenación o pueden emplearse combinaciones de éstos.

35 En una forma de realización preferida, se emplea un mismo componente como adsorbente y catalizador de hidrogenación. De ser apropiado, también pueden emplearse uno o más adsorbentes convencionales adicionales diferentes del catalizador de hidrogenación, según se indicó con anterioridad.

En una configuración del proceso, las corrientes que contienen glicerol se ponen en contacto con el adsorbente en al menos una zona de adsorción, y luego se hidrogenan en al menos una zona de reacción.

40 Aquellos versados en la técnica han de percatarse de que la configuración y la disposición específicas de las una o más zonas de adsorción y reacción pueden determinarse de cualquier manera conocida. Es preferible que las zonas de adsorción y reacción estén separadas en el espacio, es decir, separadas estructuralmente debido a la configuración del aparato.

45 Si se emplean diversos adsorbentes, por ejemplo, puede haber un primer adsorbente en una primera zona de adsorción en un primer reactor y un segundo adsorbente en una localización separada estructuralmente, por ejemplo, una segunda zona de adsorción en un segundo reactor. Aquí, los adsorbentes primero y/o segundo pueden comprender al menos un componente útil como catalizador de hidrogenación.

50 En otra forma de realización, se usa un adsorbente convencional junto con un adsorbente útil para la hidrogenación en una única zona de adsorción, por ejemplo, en una forma estratificada, con una combinación de distribuciones aleatorias o en forma de un lecho con un gradiente. Cuando se usa una forma mixta, puede controlarse mejor la temperatura. Cuando se emplea un lecho con un gradiente, pueden aplicarse gradientes lineales o no lineales. En este caso, puede ser ventajoso que la distribución en el lecho sea tal que la corriente que contiene glicerol que se

desea hidrogenar primero tome contacto con el adsorbente convencional y luego tome contacto con el adsorbente útil para la hidrogenación.

5 Ventajosamente, hay al menos dos zonas de adsorción dispuestas de manera tal que la corriente que contiene glicerol que se desea hidrogenar tome contacto con un adsorbente convencional en una primera zona de adsorción y tome contacto con un adsorbente que comprenda al menos un componente útil como catalizador de hidrogenación en una segunda zona de adsorción.

10 Las corrientes que contienen glicerol del paso (a) del proceso según la invención preferiblemente se originan en la producción de biocombustibles. En el contexto de la presente invención, el "biocombustible" es una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos que puede obtenerse a partir de mezclas de partida que contienen aceites y/o grasas biogénicos y puede usarse como combustibles en motores diesel.

15 En principio, cualquier mezcla de partida disponible que contiene aceites y/o grasas biogénicos es apropiada para obtener la corriente que contiene glicerol. Los aceites y las grasas generalmente son triglicéridos de ácidos grasos sólidos, semisólidos o líquidos, suelen provenir de fuentes vegetales o animales, y químicamente tienden a estar compuestos sustancialmente por ésteres de glicerilo de ácidos grasos superiores. Los ácidos grasos superiores apropiados abarcan los ácidos grasos saturados, monoinsaturados o poliinsaturados que preferiblemente comprenden entre 8 y 40, en particular preferiblemente entre 12 y 30 átomos de carbono. Éstos abarcan, por ejemplo, ácido n-nonanoico, ácido n-decanoico, ácido n-undecanoico, ácido n-tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido melísico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido esteárico, ácido elaoesteárico, etcétera.

20 Las grasas y los aceites vegetales se basan sustancialmente en ácidos grasos con una cantidad par de átomos de carbono, mientras que las grasas y los aceites animales también pueden comprender ácidos grasos con una cantidad impar de átomos de carbono, en formas libres o unidos como ésteres de triglicéridos. Los ácidos grasos insaturados que aparecen en las grasas y los aceites vegetales están presentes en formas cis, mientras que los ácidos grasos de los animales tienden a adoptar una configuración trans.

25 En principio, pueden emplearse aceites o grasas animales o industriales, usados o no, purificados o no, o mezclas de éstos, para proveer la corriente que contiene glicerol del paso (a). Éstos pueden comprender proporciones de otros ingredientes, por ejemplo, ácidos grasos libres. La proporción de ácidos grasos libres generalmente es de entre 0% y 50%, por ejemplo entre 0,1% y 20%, con relación a la mezcla de partida usada para transesterificar los triglicéridos de ácidos grasos. Si se lo desea, los ácidos grasos libres pueden removerse antes o después de la transesterificación de los triglicéridos de ácidos grasos. Las sales de estos ácidos grasos (por ejemplo, las sales con metales alcalinos) pueden convertirse con antelación en ácidos libres mediante una acidificación con un ácido fuerte, por ejemplo, HCl. Los ácidos grasos libres se aíslan, por ejemplo, por centrifugación. Preferiblemente, los ácidos grasos libres en la mezcla de partida se convierten en ésteres de alquilo. Esto puede realizarse antes de la transesterificación de los triglicéridos de ácidos grasos, en su transcurso o después de ella.

30 Las grasas y los aceites usados apropiados para proveer la corriente que contiene glicerol del paso (a) abarcan componentes que contienen grasas y/o aceites que han sido extraídos de materiales de partida biogénicos apropiados y han sido usados para otros fines, por ejemplo, para propósitos técnicos o para producir alimentos, que pueden haber sido modificados químicamente o no como resultado del uso o pueden comprender ingredientes adicionales asociados al uso en cuestión. Si se lo desea, estos ingredientes adicionales pueden eliminarse al menos parcialmente mediante una transesterificación, de manera tal de proveer la corriente que contiene glicerol. Las grasas y los aceites no usados apropiados para proveer la corriente que contiene glicerol del paso (a) abarcan componentes que contienen grasas y/o aceites que no han sido usados para otros propósitos después de extraerlos de materiales de partida vegetales o animales apropiados, por lo cual solamente comprenden ingredientes provenientes de los materiales de partida o asociados a la extracción. Si se lo desea, los ingredientes diferentes de los triglicéridos de ácidos grasos (y de ser apropiado, los ácidos grasos libres) también pueden eliminarse al menos parcialmente de los materiales de partida mediante una transesterificación, de manera tal de proveer la corriente que contiene glicerol.

Para la purificación y/o el enriquecimiento, las grasas o los aceites usados o no pueden ser procesados de manera tal de eliminar ingredientes indeseables como lecitinas, hidratos de carbono, proteínas, lodo de petróleo, agua, etcétera.

50 Los aceites y las grasas vegetales son los que se originan principalmente en materiales de partida de origen vegetal, por ejemplo, semillas, raíces, hojas u otras partes apropiadas de las plantas. Las grasas o los aceites animales se originan predominantemente en materiales de partida de origen animal, por ejemplo, órganos, tejidos u otras partes del cuerpo o fluidos corporales de los animales, tales como la leche. Los aceites y las grasas industriales son los que provienen de materiales de partida de origen animal o vegetal que han sido tratados para propósitos técnicos. Los aceites y/o las grasas según la invención, usados o no, purificados o no, se seleccionan particularmente del grupo que

consiste en pasta oleosa, grasa marrón, grasa amarilla, sebo industrial, manteca industrial, aceites de fritura, grasa animal, sebo comestible, aceites vegetales crudos, aceites animales crudos o grasas o mezclas de éstos.

5 La "pasta oleosa" es un subproducto del procesamiento de los aceites vegetales, particularmente un subproducto del refinamiento de aceites comestibles basados en soja, colza o girasol. La pasta oleosa comprende una proporción de aproximadamente entre 50% y 80% de ácidos grasos libres.

La "grasa marrón" es un producto residual que contiene grasa animal con una proporción superior a entre 15% y 40% de ácidos grasos libres. La "grasa amarilla" comprende aproximadamente entre 5% y 15% de ácidos grasos libres.

10 El "sebo industrial" y la "manteca industrial" son grasas animales que se producen para propósitos industriales y se obtienen mediante un secado o una fusión húmeda, por ejemplo, a partir de residuos de mataderos. Los sebos industriales se clasifican y se manipulan en función de su índice de acidez, y el contenido de ácidos grasos libres en ellos puede ser, por ejemplo, de entre de 1% y 15% o 20% en peso, o incluso más en algunos casos, dependiendo de su origen.

15 En particular, las "grasas animales" abarcan productos residuales que contienen grasas derivadas del procesamiento de aves de corral, ganado, cerdo, pescado o mamíferos marinos, por ejemplo, estearina solar, un residuo sólido que se obtiene después de extraer aceite a partir de la manteca de cerdo.

20 La corriente que contiene glicerol del paso (a) preferiblemente se obtiene a partir de aceites vegetales en bruto como material de partida. Para separar el aceite de los componentes sólidos, pueden usarse aceites vegetales en bruto sin purificar, es decir, composiciones líquidas o sólidas obtenidas a partir de materiales de partida vegetales, por ejemplo, mediante un prensado, que solamente han sido sometidos a una sedimentación, con un período habitual de centrifugación o filtración donde solamente se aplican fuerzas mecánicas, por ejemplo, fuerza de gravedad, fuerza centrífuga o presión. Estos aceites vegetales en bruto no purificados también pueden ser aceites vegetales obtenidos por extracción si sus propiedades difieren poco o nada de las de los aceites vegetales obtenidos por prensado. La proporción de ácidos grasos libres en las grasas y los aceites vegetales no purificados es diferente: por ejemplo, en lugar de ser de aproximadamente entre 0% y 20%, puede ser de entre 0,1% y 15%.

25 Antes de usarlos en la transesterificación, los aceites vegetales evidentemente pueden ser sometidos a uno o más procesamientos ulteriores, según se describe con mayor detalle más adelante. Por ende, como materiales de partida también pueden usarse aceites vegetales purificados a partir de los aceites vegetales mencionados con anterioridad, por ejemplo, refinados completa o parcialmente.

30 Para proveer la corriente que contiene glicerol del paso (a), preferiblemente se usa un aceite o una grasa vegetal que se selecciona entre aceite de semilla de colza, aceite de palma, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de coco o mezclas de éstos. En particular, preferiblemente se usa aceite de colza o una mezcla que lo contiene.

35 Para proveer la corriente que contiene glicerol del paso (a), también puede usarse un aceite o una grasa animal que se selecciona entre grasa de leche, grasa de lana, sebo de vaca, manteca de cerdo, aceites de pescado, grasa de ballena, etcétera, o mezclas de éstos. Antes de usarlos en la transesterificación, estas grasas o estos aceites animales también pueden ser sometidos a uno o más pasos de procesamiento ulterior, según se describe con mayor detalle más adelante.

Preferiblemente, para obtener la corriente que contiene glicerol del paso (a), se ponen en práctica los siguientes pasos:

- (a1) se provee una mezcla de partida que contiene grasas y/o aceites biogénicos,
- 40 (a2) se transesterifican los triglicéridos de ácidos grasos presentes en la mezcla de partida con al menos un monoalcohol C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>, y de ser apropiado, se esterifican los ácidos grasos libres en la mezcla de partida para formar una mezcla de esterificación,
- (a3) se separa la mezcla de esterificación para obtener al menos una fracción enriquecida con biocombustible y al menos una fracción enriquecida con el glicerol liberado en la esterificación,
- 45 (a4) de ser apropiado, se purifica la fracción enriquecida con glicerol.

Paso (a1)

En una forma de realización preferida, la mezcla de partida que contiene grasas y/o aceites biogénicos del paso (a1) es sometida a al menos un paso de purificación. En este caso, la mezcla de partida que contiene grasas y/o aceites

puede ser sometida a al menos un proceso generalmente útil para purificar grasas o aceites, por ejemplo, depuración, filtración, tratamiento con tierras decolorantes, tratamiento con ácidos o álcalis para separar impurezas problemáticas, por ejemplo, proteínas, fosfátidos o lodos, o una combinación de al menos dos de estos pasos de purificación.

Paso (a2)

- 5 Para transesterificar los triglicéridos de ácidos grasos, preferiblemente se usa al menos un monoalcohol C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>, particularmente al menos un monoalcohol C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Preferiblemente, se usa metanol o etanol.

La transesterificación de los triglicéridos de ácidos grasos puede basarse en una catálisis ácida o preferiblemente básica. Los ácidos apropiados abarcan, por ejemplo, ácidos minerales, tales como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

- 10 Preferiblemente, se usa al menos una base como catalizador. Esta base preferiblemente se selecciona entre hidróxidos de metales alcalinos, por ejemplo, NaOH o KOH, hidróxidos de metales alcalinotérreos, por ejemplo, Ca(OH)<sub>2</sub>, alcanolatos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, NaOCH<sub>3</sub>, KOCH<sub>3</sub>, Na(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) o Ca(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, o mezclas de éstos. Preferiblemente, se usa NaOH, KOH o NaOCH<sub>3</sub>, más preferiblemente NaOCH<sub>3</sub>.

La cantidad usada de la base normalmente es de entre 0,1% y 10% en peso, particularmente entre 0,2% y 5% en peso, en función de la cantidad de triglicéridos de ácidos grasos usados.

- 15 La base preferiblemente se usa como una solución acuosa o alcohólica, en particular preferiblemente alcohólica. Ventajosamente, como solvente para la base se emplea el solvente usado para la alcoholólisis de los triglicéridos. Preferiblemente, en la transesterificación se usa una solución de NaOCH<sub>3</sub> en metanol.

La transesterificación preferiblemente se realiza a una temperatura de aproximadamente entre 20°C y 150°C, particularmente entre 30°C y 95°C.

- 20 La transesterificación se realiza en aparatos habituales para este propósito y conocidos por aquellos versados en la técnica. En una forma de realización apropiada, la transesterificación se realiza continuamente. La transesterificación preferiblemente se realiza en al menos una columna, donde la mezcla obtenida mediante la transesterificación se somete simultáneamente a una separación. En general, se obtiene una fase con un punto de ebullición elevado enriquecida con un catalizador básico, que contiene un monoalcohol sin convertir y el glicerol formado en la transesterificación, junto con una fase con un punto de ebullición más bajo que está enriquecida con el producto de la transesterificación. Si el producto de la transesterificación todavía contiene triglicéridos no transesterificados, éstos también pueden ser separados y sometidos a una transesterificación adicional en el primer paso de transesterificación o en un paso adicional.

- 30 La mezcla final obtenida después de la transesterificación se coloca en una unidad de secado para eliminar las cantidades residuales de agua. Una vez terminado el secado en el aparato correspondiente, el biocombustible producido deseado está presente en una forma purificada y puede ser usado directamente como combustible.

Si la mezcla de partida que contiene grasas y/o aceites usada para proveer la corriente que contiene glicerol del paso (a) comprende ácidos grasos libres, éstos preferiblemente son sometidos a una esterificación para convertirlos en ésteres apropiados para producir biocombustible.

- 35 Los ácidos grasos libres preferiblemente se transesterifican con el mismo monoalcohol C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> que se usa para transesterificar los triglicéridos de ácidos grasos. La esterificación de los ácidos grasos libres puede realizarse antes de la transesterificación de los triglicéridos de ácidos grasos, en su transcurso o después de ella. En una forma de realización preferida, la esterificación de los ácidos grasos libres se realiza antes de la transesterificación de los triglicéridos de ácidos grasos.

- 40 La esterificación de los ácidos grasos libres puede basarse en una catálisis básica o preferiblemente ácida. Los ácidos apropiados abarcan los ácidos minerales mencionados con anterioridad, por ejemplo, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ácido p-toluenosulfónico, etcétera. La esterificación preferiblemente se realiza a una temperatura de aproximadamente entre 20°C y 95°C, particularmente entre 40°C y 80°C.

- 45 La esterificación se realiza en aparatos apropiados y conocidos en la técnica. Éstos abarcan vasos y/o columnas que, si se lo desea, pueden estar conectados para formar cascadas de agitación. La esterificación de los ácidos grasos libres preferiblemente se realiza en al menos un aparato de esterificación diseñado como una columna, donde la mezcla obtenida mediante la transesterificación se somete simultáneamente a una separación. En una forma de realización apropiada, la esterificación se realiza en presencia de un agente de arrastre para facilitar la separación.

Paso (a3)

Durante la transesterificación y/o la esterificación o después de ellas, la mezcla de esterificación se separa para obtener al menos una fracción enriquecida con ésteres del monoalcohol C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> y al menos una fracción enriquecida con el glicerol liberado en la transesterificación. La separación preferiblemente se basa en métodos de destilación convencionales conocidos en la técnica. Los dispositivos apropiados para la destilación abarcan los mencionados con anterioridad.

5

Paso (a4)

De ser apropiado, la fracción obtenida después de separar la mezcla de esterificación del paso (a3) y enriquecerla con glicerol puede someterse a al menos un paso de procesamiento ulterior. Esto puede abarcar, por ejemplo, la eliminación de los componentes indeseables, por ejemplo, las sales, y los componentes que afectan adversamente la hidrogenación catalítica o la remoción del agua, y de estar presente, el solvente orgánico. Para esto, puede recurrirse a cualquiera de los pasos de procesamiento ulterior mencionados con anterioridad.

10

Los catalizadores usados en el proceso según la invención pueden ser catalizadores con soportes o catalizadores sin soportes. Pueden ser catalizadores con una composición uniforme, catalizadores impregnados, catalizadores recubiertos o catalizadores precipitados.

15

En principio, pueden usarse diversos catalizadores que contienen cobre, que también pueden comprender al menos un elemento adicional de los grupos principales I, II o III, IV, V, los subgrupos I, II, IV, V, VI, VII o VIII o los lantánidos (IUPAC: los grupos 1 a 15 y los lantánidos), particularmente Ca, Mg, Al, La, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Mn, Ni, Co, Zn o combinaciones de éstos.

20

En una forma de realización particular, los catalizadores particularmente ventajosos para el proceso según la invención son catalizadores con esqueletos o esponjas metálicas, designados "catalizadores Raney". Éstos abarcan particularmente el cobre Raney y las aleaciones metálicas que contienen cobre en forma de un catalizador Raney. Se prefieren los catalizadores Raney cuyo componente metálico comprende al menos 95%, particularmente al menos 99% de cobre. Los procesos para preparar catalizadores Raney son conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en DE-A-43 35 360, DE-A-43 45 265, DE-A-44 46 907 o EP-A-842 699. El cobre Raney puede prepararse de una manera conocida, tratando aleaciones de cobre y aluminio con hidróxidos de metales alcalinos. Un catalizador Raney apropiado para el proceso según la invención puede obtenerse, por ejemplo, preparando una mezcla de al menos una aleación catalizadora que contiene cobre y al menos un aglutinante, donde la aleación catalizadora comprende cobre, y de ser apropiado, otro metal con actividad catalizadora y un componente de aleación lixiviable, de ser apropiado en combinación con agentes y/o aditivos humectantes, por ejemplo, coadyuvantes para el moldeo, lubricantes, plastificantes y/o formadores de poros, homogenizando esta mezcla, moldeándola para obtener la forma deseada, calcinando la forma moldeada, activando el precursor del catalizador obtenido mediante la lixiviación parcial o completa del componente de aleación lixiviable, y de ser apropiado, sometiendo el catalizador preparado a un lavado final.

25

30

35

En otra forma de realización particular, los catalizadores que pueden usarse ventajosamente en el proceso según la invención abarcan catalizadores que comprenden cobre en forma de óxido, y de ser apropiado, también en forma elemental. El catalizador de hidrogenación usado en el paso (b) preferiblemente comprende al menos 23% en peso, en particular preferiblemente al menos 35% en peso de cobre en forma de óxido y/o en forma elemental, en función del peso total del catalizador.

40

Un proceso que suele usarse para preparar estos catalizadores abarca la impregnación de materiales de soporte con soluciones de componentes catalizadores que luego se activan mediante un tratamiento térmico, una descomposición o una reducción.

45

Otro proceso apropiado para preparar catalizadores abarca la precipitación de un componente catalizador individual o la precipitación concurrente de dos o más componentes catalizadores. Por consiguiente, puede hacerse precipitar un compuesto de cobre, opcionalmente al menos un compuesto metálico adicional y/o un aditivo, para luego secarlos, calcinarlos y moldearlos hasta obtener la forma deseada. La precipitación puede realizarse en presencia de un material de soporte. Los materiales de partida apropiados para la precipitación abarcan las sales y los complejos metálicos. Como compuesto de cobre para la precipitación, en principio podrá usarse cualquier sal conocida de Cu(I) o Cu(II) que sea soluble en los solventes habituales para la preparación de soportes, por ejemplo, nitratos, carbonatos, acetatos, oxalatos o complejos de amonio. Preferiblemente, se usa nitrato de cobre. El componente con actividad catalítica del catalizador, además de un compuesto de cobre, puede comprender otros componentes como aditivos, por ejemplo, metales, no metales o compuestos que los contienen. Preferiblemente, éstos abarcan metales de los grupos 4 a 15 y los lantánidos. Preferiblemente, abarcan los siguientes metales: La, Ti, Zr, Cu, Mo, W, Mn, Re, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Sn, Pb, As, Sb y Bi. Preferiblemente, para la precipitación se emplea un medio acuoso.

50

55

Los medios acuosos apropiados son sustancias o mezclas que son líquidas bajo las condiciones del proceso y contienen al menos 10% en peso, preferiblemente al menos 30% en peso, y particularmente al menos 50% en peso

- de agua. La parte diferente del agua preferiblemente se selecciona entre sustancias inorgánicas u orgánicas al menos parcialmente solubles en agua o al menos parcialmente miscibles con agua. Por ejemplo, las sustancias diferentes del agua se seleccionan entre solventes orgánicos, alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, particularmente metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terbutanol, pentanoles o hexanoles, éteres de cicloalquilos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, tales como tetrahidrofuranos, piranos, dioxanos o trioxanos, o éteres de dialquilos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, por ejemplo, éter de dimetilo, éter de dibutilo o éter metílico de butilo. El medio acuoso preferiblemente contiene menos de 40%, particularmente menos de 30%, y especialmente menos de 20% de solventes orgánicos. En formas de realización preferidas del proceso de la presente invención, el medio acuoso está esencialmente libre de solventes orgánicos.
- La precipitación puede inducirse con métodos conocidos, por ejemplo, enfriando una solución saturada, agregando un agente de precipitación, etcétera. Los agentes de precipitación apropiados abarcan, por ejemplo, ácidos, bases, agentes reductores, etcétera.
- La precipitación puede inducirse agregándole un ácido o una base al medio acuoso que contiene el compuesto de cobre y opcionalmente otros compuestos. Los ácidos apropiados abarcan ácidos minerales, por ejemplo, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. La base preferiblemente se selecciona entre óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, particularmente hidróxidos de metales alcalinos, por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, carbonatos de metales, particularmente carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de magnesio o carbonato de calcio, o bases nitrogenadas, particularmente amoníaco o aminas primarias, secundarias o terciarias.
- Los ejemplos de agentes reductores apropiados abarcan ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido láctico o ácido tartárico, y particularmente sales de ácidos carboxílicos, preferiblemente con metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio o alquilamonios C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, sales de fósforo o ácido hipofosforoso, particularmente sales con metales alcalinos o metales alcalinotérreos, alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo, metanol, etanol o isopropanol, azúcares, tales como aldosas o cetosas en forma de monosacáridos, disacáridos u oligosacáridos, particularmente glucosa, fructosa o lactosa, aldehídos, por ejemplo, formaldehído, compuestos de boro-hidrógeno, por ejemplo, hidruros de boro, boranos, boronatos metálicos o complejos de borano, por ejemplo, diborano, borohidruro de sodio o aminoboranos, particularmente trimetilaminoborano, hidrazinas o alquilhidrazinas, por ejemplo, metilhidrazina, hidrogenoditionitas o ditionitas, particularmente hidrogenoditionitas de sodio o potasio, ditionitas de sodio, potasio o cinc, hidrogenosulfitos o sulfitos, particularmente hidrogenosulfitos de sodio o potasio, sulfitos de sodio, potasio o calcio, hidroxilaminas, ureas o mezclas de éstos.
- Por ejemplo, para la hidrogenación pueden usarse catalizadores que comprenden níquel y cobre, además de otros metales, como componentes activos en un soporte de sílice. Estos catalizadores se describen, por ejemplo, en DE-A 26 28 987. En particular, el material activo de estos catalizadores comprende entre 40% y 80% en peso de níquel, entre 10% y 50% en peso de cobre y entre 2% y 10% en peso de manganeso.
- En EP-A-0 434 062 se describen catalizadores para la hidrogenación que pueden obtenerse reduciendo un precursor que comprende óxidos de cobre, aluminio y al menos un metal adicional seleccionado entre magnesio, cinc, titanio, circonio, estaño, níquel o cobalto.
- Para la hidrogenación, también pueden usarse los catalizadores que se describen en DE 102 18 849, que comprenden entre 0,1% y 10% en peso de cromo, calculado como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre 0,1% y 10% en peso de calcio, calculado como CaO<sub>x</sub>, y entre 5% y 20% en peso de cobre, calculado como CuO, sobre un material de soporte de sílice, en cada caso en función del peso total del catalizador calcinado.
- En DE-A-40 21 230 se describen catalizadores de óxido de cobre/circonio con una proporción en peso entre los átomos de cobre y los átomos de circonio de entre 1:9 y 9:1.
- En DE-A-4 028 295 se describen catalizadores para la hidrogenación de cobre/manganeso.
- En una primera forma de realización de EP-A-552463 se describen catalizadores para la hidrogenación que adoptan una primera forma oxidada que corresponde sustancialmente a una composición Cu<sub>a</sub>Al<sub>b</sub>Zr<sub>c</sub>Mn<sub>d</sub>O<sub>x</sub> con las siguientes proporciones: a>0, b>0, c>=0, d>0, a>b/2, b>a/4, a>c, a>d, donde x es la cantidad de iones de oxígeno necesarios para preservar la neutralidad eléctrica por unidad de la fórmula. En otra forma de realización, el catalizador comprende una proporción menor de alúmina. El catalizador según esta forma de realización corresponde sustancialmente a una composición Cu<sub>a</sub>Al<sub>b</sub>Zr<sub>c</sub>Mn<sub>d</sub>O<sub>x</sub> con las siguientes proporciones: a>0, b=entre a/40 y a/4, c>=0, d>0, a>c, a=entre 0,5d y 0,95d, donde x es la cantidad de iones de oxígeno necesarios para preservar la neutralidad eléctrica por unidad de la fórmula.
- En WO 2006/005505 se describen catalizadores moldeados que son particularmente ventajosos para usar en el proceso según la invención. Esos catalizadores pueden producirse con un proceso que comprende

(i) proveer un material oxidado que comprende óxido de cobre, óxido de aluminio y al menos un óxido de lantano, wolframio, molibdeno, titanio o circonio, preferiblemente óxido de lantano y/o tungsteno;

(ii) aplicar cobre metálico en polvo, escamas de cobre, cemento en polvo o una mezcla de éstos, opcionalmente en combinación con grafito metálico, sobre el material oxidado; y

5 (iii) moldear la mezcla resultante del paso (ii) para formar un pellet o un producto extruido con el catalizador, con un diámetro d y/o una altura h inferiores a 2,5 mm, donde el catalizador toma la forma de esferas que tienen un diámetro d inferior a 2,5 mm o panales que tienen un diámetro rz inferior a 2,5 mm.

10 El óxido de lantano, wolframio, molibdeno, titanio o circonio preferiblemente es óxido de lantano. La composición del material oxidado generalmente es tal que la proporción del óxido de cobre está en el rango de entre 40% y 90% en peso, la proporción del óxido de lantano, wolframio, molibdeno, titanio o circonio está en el rango de entre 0% y 50% en peso y la proporción del óxido de aluminio es de hasta 50% en peso, en cada caso en función del peso total de los componentes oxidados mencionados con anterioridad, donde los tres óxidos combinados representan al menos 80% del peso del material oxidado después de la calcinación y el cemento no queda incluido como parte del material oxidado.

15 En una forma de realización preferida, el material oxidado comprende

(a) óxido de cobre en una proporción de  $50\% \leq x \leq 80\%$  en peso, preferiblemente  $55\% \leq x \leq 75\%$  en peso,

(b) óxido de aluminio en una proporción de  $15\% \leq y \leq 35\%$  en peso, preferiblemente  $20\% \leq y \leq 30\%$  en peso, y

(c) al menos un óxido de lantano, wolframio, molibdeno, titanio o circonio, preferiblemente lantano y/o tungsteno, en una proporción de  $2\% \leq z \leq 20\%$  en peso, preferiblemente  $3\% \leq z \leq 15\%$  por peso,

20 en cada caso en función del peso total del material oxidado después de la calcinación, donde  $80 \leq x+y+z \leq 100$ , particularmente  $95 \leq x+y+z \leq 100$ .

25 Los catalizadores preferidos abarcan los metales que se detallan a continuación, como óxidos, formas reducidas (formas elementales) o combinaciones de éstas, donde los metales que son estables en más de un estado de oxidación pueden emplearse en su totalidad en uno de estos estados de oxidación o en una combinación de diversos estados de oxidación:

Cu,

Cu, Ti,

Cu, Zr,

Cu, Mn,

30 Cu, Al,

Cu, Ni, Mn,

Cu, Al, al menos un metal adicional seleccionado entre La, W, Mo, Mn, Zn, Ti, Zr, Sn, Ni, Co Cu, Zn o Zr,

Cu, Cr, Ca,

Cu, Cr, C,

35 Cu, Al, Mn, opcionalmente Zr.

Los catalizadores especialmente preferidos comprenden los siguientes metales:

Cu,

Cu, Ti,

Cu, Al,

Cu, Al, La,

Cu, Al, Zn,

Cu, Zn, Zr,

Cu, Al, Mn,

5 Cu, Cr, C.

10 Como material de soporte inerte para los catalizadores según la invención puede usarse cualquier material de soporte conocido, por ejemplo, SiO<sub>2</sub> (cuarzo), porcelana, óxido de magnesio, dióxido de estaño, carburo de silicio, TiO<sub>2</sub> (rutilo, anatas), ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alúmina), silicato de aluminio, esteatita (silicato de magnesio), silicato de circonio, silicato de cerio o mezclas de éstos. Los materiales de soporte preferidos abarcan alúmina y sílice. Como materiales de soporte para preparar los catalizadores, pueden emplearse materiales de sílice con orígenes y preparaciones diferentes, por ejemplo, sílices producidas por vía pirógena o sílices producidas con métodos químicos húmedos, por ejemplo, geles de sílice, aerogeles o sílices precipitadas (para preparar diversos materiales de partida con SiO<sub>2</sub>, puede usarse el método de W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K. H. Büchel, Industrielle Anorganische Chemie, segunda edición, páginas 532-533, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1986).

15 Los catalizadores pueden estar presentes como cuerpos geométricos, por ejemplo, esferas, anillos, cilindros, cubos, cuboides, etcétera. Los catalizadores sin soportes pueden conformarse con procesos habituales, por ejemplo, extrusión, formación de tabletas, etcétera. La forma de los catalizadores con soportes generalmente está determinada por la forma de los soportes. En una alternativa, un soporte puede someterse a un proceso de conformación antes o después de la aplicación de uno o más compuestos con actividad catalítica o precursores de éstos. Por ejemplo, los catalizadores pueden usarse como cilindros prensados, tabletas, pastillas, ruedas, anillos, estrellas o productos extruidos, por ejemplo, productos extruidos sólidos, polilobulados (por ejemplo, trilobulados), huecos o alveolares.

20 El catalizador generalmente comprende partículas con un diámetro (mayor) medio de entre 0,5 y 20 mm, preferiblemente entre 1 y 10 mm. Éstos abarcan, por ejemplo, catalizadores en forma de tabletas, por ejemplo, con un diámetro de entre 1 y 7 mm, preferiblemente entre 2 y 6 mm, y una altura de entre 3 y 5 mm, anillos, por ejemplo, con un diámetro externo de entre 4 y 7 mm, preferiblemente entre 5 y 7 mm, una altura entre 4 y 7 mm, preferiblemente entre 2 y 5 mm, y un diámetro en el orificio de entre 2 y 3 mm, o hebras con diversas longitudes y un diámetro, por ejemplo, de entre 1,0 y 5 mm. Estas formas pueden obtenerse de una manera conocida, por ejemplo, tableteado, moldeo por extrusión o extrusión. Para este propósito, sobre el material catalizador pueden aplicarse coadyuvantes convencionales, por ejemplo, lubricantes, por ejemplo, grafito, óxido de polietileno, celulosa o ácidos grasos (tales como ácido esteárico), coadyuvantes para el moldeo o agentes de refuerzo, tales como fibras de vidrio, asbestos o carburo de silicio.

25 Una forma de realización especial de los catalizadores con soportes abarca los catalizadores recubiertos. Los catalizadores recubiertos preferiblemente también son apropiados para el proceso según la invención. Los catalizadores recubiertos comprenden un material catalítico aplicado como una capa sobre un soporte. Pueden estar presentes en forma de esferas, anillos, cilindros, cubos, cuboides u otros cuerpos geométricos. Independientemente del tipo y la composición del material con actividad catalítica, las partículas de un catalizador recubierto pueden producirse poniendo en contacto un aglutinante líquido con un material con actividad catalítica, aplicando una capa del material, y de ser apropiado, eliminando parcialmente el aglutinante. Para proveer las partículas del catalizador, el material con actividad catalítica se aplica ya preparado, por ejemplo, como un óxido mixto calcinado. Se describen procesos apropiados para preparar catalizadores recubiertos, por ejemplo, en DE-A-29 09 671 o EP-A-714 700. Según este último proceso, se humedece el soporte con un aglutinante líquido, se aplica una capa del material catalizador activo finamente dividido en la superficie del cuerpo de soporte humedecido, y de ser apropiado, se elimina parcialmente el aglutinante líquido. En una forma de realización especial, se repiten una o más veces los pasos de humectación del soporte, contacto con el material catalizador y eliminación del aglutinante líquido hasta obtener capas del recubrimiento con el catalizador con el espesor deseado.

35 Otra forma de realización especial de los catalizadores con soportes abarca los catalizadores preparados con métodos de impregnación. Para este propósito, se aplican componentes catalizadores con actividad catalítica o compuestos precursores sobre un material de soporte. En general, se usan soluciones salinas acuosas de los componentes, por ejemplo, soluciones acuosas de haluros, sulfatos, nitratos, etcétera, para impregnar el material de soporte. Sobre el material de soporte, también puede aplicarse un componente de cobre, tal como una solución acuosa de sales complejas de aminas, por ejemplo, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> o [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, de ser apropiado en presencia de carbonato de sodio. Evidentemente, también pueden usarse complejos de cobre y aminas diferentes de los mencionados a modo de ejemplo para preparar un catalizador con un éxito similar.

La impregnación del material de soporte con los compuestos precursores de los componentes con actividad catalítica puede realizarse en principio en uno o más pasos. La impregnación puede realizarse en aparatos de impregnación convencionales, por ejemplo, tambores de impregnación. Después del secado y/o la calcinación, se obtiene el catalizador preparado. El secado del catalizador moldeado e impregnado puede realizarse de manera continua o discontinua, por ejemplo, en hornos con cintas o bandejas. El secado puede realizarse a presión atmosférica o a una presión reducida. Además, el secado puede realizarse en una corriente de un gas, por ejemplo, aire o nitrógeno. Dependiendo de la presión aplicada, el secado generalmente se realiza a una temperatura de entre 50°C y 200°C, preferiblemente entre 80°C y 150°C. La calcinación del catalizador, de ser apropiado secado previamente, generalmente se realiza a una temperatura de entre 200°C y 800°C, preferiblemente entre 500°C y 700°C. La calcinación, como el secado, puede realizarse de manera continua o discontinua, por ejemplo, en hornos con cintas o bandejas. La calcinación puede realizarse a presión atmosférica o a una presión reducida y/o en una corriente de un gas, por ejemplo, aire o hidrógeno. Puede realizarse un tratamiento preliminar con hidrógeno o gases que comprenden hidrógeno, generalmente bajo condiciones que corresponden a las condiciones de hidrogenación, para realizar una reducción/activación preliminar del catalizador de hidrogenación. Sin embargo, el catalizador también puede reducirse in situ bajo condiciones apropiadas para la hidrogenación, preferiblemente bajo presión (por ejemplo, con una presión de hidrógeno aproximada de entre 100 y 325 bar).

En la hidrogenación, el glicerol y el 1,2-propanodiol resultantes preferiblemente están presentes en la fase líquida.

Los catalizadores pueden colocarse, por ejemplo, en un lecho fijo, o bien pueden usarse como una suspensión. Por consiguiente, la hidrogenación puede basarse, por ejemplo, en un proceso en un lecho percolador o en un proceso en una fase líquida. Para una hidrogenación en una fase líquida, los catalizadores preferiblemente se emplean en formas finamente divididas, por ejemplo, como polvos, en suspensiones. Para una hidrogenación en una fase de percolación, los catalizadores se emplean como piezas moldeadas, según describió con anterioridad, tales como cilindros prensados, tabletas, pastillas, ruedas, anillos, estrellas o productos extruidos, por ejemplo, productos extruidos sólidos, polilobulados, huecos o alveolares. Preferiblemente se hace circular hidrógeno en exceso, y es posible que una pequeña porción se descargue como gas residual para eliminar los materiales inertes. Pueden usarse uno o más reactores, que en este último caso pueden conectarse en serie o en paralelo.

La temperatura para la hidrogenación en el paso (b) preferiblemente es de entre 150°C y 300°C, particularmente entre 175°C y 250°C.

La presión para la reacción en el paso (b) preferiblemente es de entre 140 y 250 bar.

La proporción molar entre el hidrógeno y el glicerol preferiblemente es de entre 2:1 y 500:1, preferiblemente entre 3:1 y 100:1.

La velocidad espacial del catalizador en el proceso continuo preferiblemente es de entre 0,1 y 1, más preferiblemente entre 0,2 y 0,6, y particularmente entre 0,3 y 0,6 kg del glicerol que se desea hidrogenar por kg (del catalizador) por hora.

En el proceso según la invención, la conversión, basada en el glicerol, preferiblemente es de al menos 90%, particularmente al menos 95%. La selectividad, en función del 1,2-propanodiol, preferiblemente es de al menos 85%, en particular preferiblemente al menos 90%. Tienden a poder obtenerse selectividades incluso mayores, de hasta 95% o más.

La hidrogenación convenientemente se realiza de manera continua. La descarga de la hidrogenación comprende sustancialmente 1,2-propanodiol. Otros componentes abarcan, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, 1,3-propanodiol, glicerol, etilenglicol o agua. La descarga de la hidrogenación puede someterse a pasos de procesamiento ulterior conocidos por aquellos versados en la técnica. Por ejemplo, puede aplicarse un tratamiento térmico, preferiblemente una destilación, una adsorción, un intercambio iónico, una separación a través de una membrana, una cristalización, una extracción o una combinación de dos o más de estos métodos. Preferiblemente, el procesamiento ulterior abarca una destilación. En principio, para ello puede recurrirse a métodos de destilación convencionales conocidos por aquellos versados en la técnica. Los aparatos apropiados para la destilación abarcan las columnas de destilación, por ejemplo, columnas con bandejas, que pueden estar equipadas con tapas, placas con tamices, bandejas con tamices, envases apilados, envases descargados, válvulas, salidas laterales, etcétera, evaporadores, por ejemplo, evaporadores con películas delgadas, evaporadores con películas descendentes, evaporadores con una circulación forzada o evaporadores de Sambay, etcétera, y combinaciones de éstos. El glicerol todavía presente en la descarga de la hidrogenación puede reciclarse en el paso de hidrogenación, de ser apropiado, después separarlo mediante una destilación.

La invención se ilustra con mayor detalle a través de los siguientes ejemplos no limitativos.

## EJEMPLOS

Como material de partida para los experimentos para detectar el catalizador, se usó glicerol de grado farmacéutico o puro de Biocombustible Schwarzheide GmbH. En la tabla 1 se provee información analítica sobre el glicerol empleado.

Tabla 1

Grado del glicerol	Agua (%)	pH	Cloruro (ppm)	Contenido de glicerol (%)
Puro	0,1	7	2	97-98
Farmacéutico	0,141	7	1,4	99,8

- 5 El análisis del material de partida y la descarga de la reacción se realizó mediante una cromatografía gaseosa (con los resultados expresados como el área porcentual).

Aparato: HP 5890-2 con un analizador automático de muestras

Distancia: 2

Columna: DBwax de 30 m, con una película con un espesor de 0,25 µm

- 10 Volumen de la muestra: 1 µl

Gas portador: helio

Velocidad del fluido: 100 ml/minuto

Temperatura del inyector: 240°C

Detector: FID (detector de ionización con llama)

- 15 Temperatura del detector: 250°C

Programa de temperatura: 5 minutos a 40°C, 10°C/minuto hasta 240°C, 15 minutos a 240°C

Duración total del proceso: 45 minutos

Se evaluaron catalizadores que contenían cobre con diversas composiciones (véase la tabla 2).

Tabla 2. Resumen de los catalizadores evaluados

Catalizador	Composición
A	67% de CuO, 5% de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hasta 100%) más 15% de Cu
B	40% de CuO, 40% de ZnO, 20% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C*	40% de CuO, 40% de ZnO, 20% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
D	61% de CuO, 39% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
E	70% de CuO, 24,5% de ZnO, 5,5% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
F	55% de CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
G	16% de CuO/64% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /20% de ZnO

## ES 2 654 890 T3

H	100% de Cu (Cu Raney**)
I	40% de Cu/TiO <sub>2</sub>
J	70% de CuO/20% de ZnO/10% de ZrO <sub>2</sub>
K	60% de CuO/30% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /10% de MnO <sub>3</sub>
L	66-77% de CuO/21%-32% de cromito de Cu/2% de grafito

\*idéntico a B, pero con una temperatura de calcinación más alta (entre 400°C y 500°C)

\*\*de Aldrich

5 Los catalizadores se activaron durante 10 horas a una temperatura de 200°C y una presión de hidrógeno de 50 bar antes de la reacción.

Método general para los análisis de los catalizadores en lotes

Se usó glicerol de grado farmacéutico con un contenido de agua de 20%. El catalizador fue colocado inicialmente en un mini-autoclave de 0,3 l, que se cerró y se evaluó para determinar si había fugas con 200 bar de N<sub>2</sub> a temperatura ambiente. Se usó un catalizador extruido ya moldeado, que se trituró de antemano para preparar suspensiones.

10 Más adelante, se despresurizó el autoclave y se activó el catalizador. Para ello, se forzaron 50 bar de H<sub>2</sub> a temperatura ambiente, se calentó hasta alcanzar una temperatura interna de 200°C y se mantuvo esta temperatura durante aproximadamente 10 horas. Después de enfriar a 30°C y aplicar N<sub>2</sub> para obtener condiciones inertes, se evacuó el autoclave y se aspiró la solución de reacción.

15 Para realizar la reacción con el glicerol, se forzaron 50 bar de H<sub>2</sub> a temperatura ambiente y se calentó la mezcla de reacción a 215°C con agitación (a una velocidad de entre 700 y 1000 rpm). La presión resultante en el autoclave se complementó agregando H<sub>2</sub> hasta obtener la presión final deseada, 200 bar. Se repuso el hidrógeno consumido en la reacción. La duración de los experimentos fue de 10 horas. Una vez terminados los experimentos, se enfrió el autoclave a temperatura ambiente y se lo despresurizó. El análisis de las muestras y las descargas se basó en una cromatografía gaseosa donde se integraron las áreas de los picos (áreas porcentuales). Los resultados se proveen en la tabla 3.

20

Tabla 3. Comparación entre catalizadores procesados en lechos fijos y en suspensión

Ejemplo N°	Catalizador	Forma del catalizador	Cantidad de catalizador (g)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Rendimiento (%)
1	A	Suspensión	20,0	97,6	95,3	93,0
2	B	Extruido 5x3	10,0	91,5	91,2	83,5
3	C	Extruido 5x3	18,3	100,0	87,8	87,8
4	D	Suspensión	20,0	97,2	93,6	91,0
5	E	Extruido 5x5	10,0	99,1	88,8	88,0
6	F	Suspensión	20,0	96,8	94,4	91,3
7	G	Suspensión	10,0	92,3	92,5	85,4
8	H	Suspensión	10,0	99,6	96,1	95,8

## ES 2 654 890 T3

9	J	Tableta	18,0	92,7	96,6	89,6
10	K	Tableta	18,0	79,6	94,5	75,2
11	L	Tableta	18,0	74,5	96,8	72,1

Método general para una hidrogenación continua con catalizadores en un lecho fijo

5 Se usó glicerol de grado farmacéutico con un contenido de agua de 10%. Los experimentos se realizaron en un aparato de laboratorio con una operación continua a 200-240 bar. Los experimentos 9 a 11 se realizaron para simular un reactor principal con un líquido en circulación en un proceso en una fase líquida. En cada caso, se usaron 70 ml de los catalizadores.

A continuación se describe la estructura de la unidad y el proceso

10 La unidad consistió en un reactor tubular R1 de 75 ml (diámetro interno: 12 mm, longitud: 800 mm) con tres zonas para calentar líquido en un proceso en una fase líquida. Cuando fue necesario hacer circular líquido, se activó un dispositivo para controlar el flujo (Danfoss) conectado con una bomba de HPLC. Todas las partes de la unidad estuvieron hechas de metal y fueron diseñadas para operar a una presión de hasta 250 bar.

15 La solución de glicerol (acuosa, al 90%) se introdujo continuamente de manera regulada en el reactor R1 y se hizo reaccionar bajo condiciones definidas (presión, temperatura, velocidad espacial del catalizador) con hidrógeno para obtener el producto deseado. El hidrógeno provino de cilindros de acero de 50 l sobre los que se aplicó la presión necesaria mediante un compresor accionado con aire comprimido. La presión deseada para la reacción en la corriente de gas residual se estableció desde un dispositivo para controlar la presión (P2), después de lo cual se introdujo la cantidad necesaria de hidrógeno en el reactor R1 con el dispositivo para controlar el flujo, determinada un medidor de la masa del flujo (Hi-Tec). La descarga de líquido desde el reactor se determinó con un dispositivo de control (en el recipiente B2) con una bomba de HPLC y se recolectó en el recipiente de descarga (B5). La descarga de gas desde el reactor se hizo pasar a través de un recipiente amortiguador (B4) y se despresurizó mediante una válvula controlada por la presión Recco (P2).

25 En el experimento 15, las reacciones continuaron en una unidad modificada (un reactor principal con un líquido en circulación en un proceso en un lecho percolador, con un reactor posterior sin líquidos en circulación en procesos en fases líquidas). En todos los experimentos, el catalizador fue estable, y no se perdió a causa de la denominada "lixiviación".

Tabla 4. Resultados de los experimentos continuos (la mejor configuración de cada serie experimental)

Ex p. N°	Catalizador	Duración de la operación (horas)	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Material de partida (g/hora)	Velocidad espacial del catalizado (kg/l-hora)	LR (g/hora)	pH de la descarga	Conversión del glicerol	Rendimiento	Selectividad
12	I	230	217	200	31,1	0,4	155	5,5	81	81	99
13	I	153	220	240	31,1	0,4	0	6	96	94	98
14	A	287	200	200	23,3	0,3	300	6	88	82	92
15	B	253	170-190	200	44,4	0,4	1800	6-7	100	98,5	98,5

LR = reciclaje (circulación) del líquido desde la salida del reactor hasta la entrada del reactor.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para preparar 1,2-propanodiol, que comprende
  - (a) proveer una corriente que contiene glicerol y tiene un contenido de agua en el rango de entre 3% y 30% en peso y
- 5 (b) someter la corriente que contiene glicerol a una hidrogenación en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene cobre, a una temperatura de entre 100°C y 320°C y una presión de entre 100 y 325 bar.
2. El proceso según la reivindicación 1, donde en el paso (a) se provee una corriente que contiene glicerol obtenida en la preparación de ésteres de alquilo de ácidos grasos superiores mediante la transesterificación de triglicéridos de ácidos grasos.
- 10 3. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde en el paso (a), la corriente que contiene glicerol se somete a al menos un procesamiento ulterior seleccionado entre un tratamiento térmico, una adsorción, un intercambio iónico, una separación a través de una membrana, una cristalización, una extracción o una combinación de dos o más de estos procesos.
- 15 4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde en el paso (a), la corriente que contiene glicerol se somete a una destilación para disminuir el contenido de agua y/o eliminar los componentes que afectan adversamente la hidrogenación catalítica.
5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde en el paso (a), la corriente que contiene glicerol se somete a una desulfuración catalítica, de ser apropiado, en presencia de hidrógeno, para disminuir el contenido de compuestos que contienen azufre, especialmente compuestos aromáticos que contienen azufre.
- 20 6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde en el paso (a), la corriente que contiene glicerol se pone en contacto con al menos un adsorbente para eliminar los componentes que afectan adversamente la hidrogenación catalítica.
7. El proceso según la reivindicación 6, donde el adsorbente comprende al menos un componente que puede usarse como catalizador de hidrogenación en el paso (b).
- 25 8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde para obtener la corriente que contiene glicerol del paso (a), se ponen en práctica los siguientes pasos:
  - (a1) se provee una mezcla de partida que contiene grasas y/o aceites biogénicos,
  - (a2) se transesterifican los triglicéridos de ácidos grasos presentes en la mezcla de partida con al menos un monoalcohol C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>, y de ser apropiado, se esterifican los ácidos grasos libres en la mezcla de partida para formar una
  - 30 mezcla de esterificación,
  - (a3) se separa la mezcla de esterificación para obtener al menos una fracción enriquecida con biocombustible y al menos una fracción enriquecida con el glicerol liberado en la esterificación,
  - (a4) de ser apropiado, se purifica la fracción enriquecida con glicerol.
- 35 9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el catalizador de hidrogenación usado en el paso (b) es un catalizador Raney.
10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el catalizador de hidrogenación usado en el paso (b) comprende al menos 23% en peso, preferiblemente al menos 35% en peso de cobre, en una forma oxidada y/o elemental, en función del peso total del catalizador.
- 40 11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el catalizador de hidrogenación usado en el paso (b) comprende los siguientes metales, cada uno en una forma oxidada o elemental o en una combinación de éstas:
 

Cu,

Cu, Ti,

Cu, Zr,

Cu, Mn,

Cu, Al,

Cu, Ni, Mn,

5 Cu, Al, al menos un metal adicional seleccionado entre La, W, Mo, Mn, Zn, Ti, Zr, Sn, Ni, Co Cu, Zn o Zr,

Cu, Cr, Ca,

Cu, Cr, C,

Cu, Al, Mn, opcionalmente Zr.