

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 997**

51 Int. Cl.:

C07C 29/92 (2006.01)

C07C 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2009 PCT/IB2009/005635**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2009 WO09141702**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2009 E 09750159 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2294041**

54 Título: **Procedimiento de purificación del glicerol en bruto**

30 Prioridad:

19.05.2008 FR 0802689

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

30.10.2018

73 Titular/es:

**RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA
(100.0%)**

**Av. Maria Coelho Aguiar 215 Bloco B - 1º andar
Parte 1 - Jardim Sao Luiz
Sao Paulo - SP, BR**

72 Inventor/es:

**MACRET, RICHARD y
LOURENCO, WAGNER CELIO FERRAZ**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 687 997 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de purificación del glicerol en bruto

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de purificación del glicerol en bruto obtenido a partir de materias primas, tales como el glicerol obtenido en el transcurso de la fabricación del biodiesel o del glicerol obtenido en el transcurso de transformaciones de las grasas o de aceites. La invención tiene como propósito, en concreto, hacer reaccionar el producto en bruto que comprende glicerol con unos compuestos orgánicos específicos de tipo acetona.

10 Técnica anterior

El glicerol, el 1,2,3-propanetriol, está presente en forma combinada en unos aceites y grasas vegetales y animales. Está presente, en concreto, en forma de triglicéridos combinados con unos ácidos grasos, tales como los ácidos esteárico, oleico, palmítico y láurico. El procedimiento industrial más extendido para obtener glicerol a partir de los aceites y grasas vegetales y animales implica unas reacciones de saponificación, de hidrólisis de alta presión y de transesterificación con unos alcoholes, tales como el etanol o el metanol.

15 El glicerol es, igualmente, un subproducto del biodiesel que se obtiene, generalmente, por la transesterificación de glicéridos por unos alcoholes de cadenas cortas, por ejemplo, el metanol o el etanol.

20 La reacción de transesterificación se cataliza por un ácido o una base, según las características de los aceites y/o de las grasas utilizados. Después de la reacción de transesterificación, los ésteres que resultan se separan de los reactivos en exceso, del catalizados y de los subproductos por un procedimiento que incluye dos etapas. En primer lugar, se separa el glicerol por decantación o centrifugación, luego, se eliminan los jabones, los residuos de catalizador y de alcohol por lavado con agua y burbujeo o utilización de silicato de magnesio con filtración. La producción importante de biodiesel como alternativa a las fuentes fósiles se acompaña de una producción elevada de glicerol obtenido como subproducto.

25 Según los procedimientos de fabricación, el glicerol en bruto obtenido comprende unas impurezas que implican numerosas y complejas etapas de tratamientos.

30 Con este fin, se conoce, en concreto, la purificación del glicerol en bruto por destilación operando con unas condiciones particulares para no alterar el glicerol que se descompone a unas temperaturas de 170-180 °C y que puede polimerizarse y generar unas impurezas. Un procedimiento de purificación de este tipo no es interesante, por lo tanto, al nivel industrial.

35 De este modo, existe un cierto número de técnicas complejas que se han desarrollado en el pasado para purificar glicerol evitando al mismo tiempo unas descomposiciones u otras reacciones no deseadas.

40 Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos US 4 655 879 describe un procedimiento de purificación de glicerol en bruto muy laborioso que implica un gran número de etapas en las cuales el glicerol en bruto se alcaliniza en primer lugar en presencia de aire para oxidación, luego se destila a unas altas temperaturas a presiones reducidas. Como el glicerol obtenido presenta un color no deseado, es necesario, por otro lado, proceder a un tratamiento suplementario al carbón activado.

45 La patente de los Estados Unidos US 4 990 695 describe la purificación del glicerol en bruto con una combinación de operaciones tales como el ajuste del pH en una gama de 9 a 12, calentamiento del medio a 100 °C, microfiltración y, a continuación, ultrafiltración. Entonces, el glicerol obtenido se destila, eventualmente, después de un tratamiento con unos compuestos intercambiadores de iones.

50 El documento francés FR 2 906 807 divulga un procedimiento de síntesis de acetales cíclicos por reacción de al menos un compuesto de función carbonilo elegido de entre los aldehídos, las cetonas sobre un poliol, en concreto, el glicerol. El acetal cíclico producido en el transcurso de la reacción presenta una solubilidad en el agua inferior a 20 000 mg/kg. De este modo, simultáneamente a la reacción de síntesis de dicho acetal cíclico, una parte de la fase orgánica que contiene el acetal cíclico se separa de la fase continua acuosa por extracción con la ayuda de un disolvente orgánico en el interior del reactor. Cuando se utiliza un método, se añade un tercer cuerpo "extractivo", lo que hace el procedimiento más oneroso. Además, es necesaria una etapa suplementaria de evaporación al vacío para recuperar el acetal, lo que es más complejo.

55 De este modo, se busca el desarrollo de un procedimiento sencillo e industrial de purificación del glicerol a partir de glicerol en bruto que sea poco costoso y en unas condiciones habituales de temperaturas y de presión; que permita obtener glicerol purificado que tenga una calidad adecuada para un cierto número de aplicaciones, evitando al mismo tiempo los inconvenientes mencionados anteriormente.

60

Invención

En este momento, se ha puesto de manifiesto que era posible purificar glicerol en bruto por un procedimiento sencillo de implementar, eficaz y que, por otro lado, no alteraba el glicerol o su color. Este procedimiento consiste en generar un dioxolano por reacción del glicerol en bruto y la acetona, purificar dicho dioxolano por destilación para, a continuación, reconvertirlo en glicerol y en acetona.

Un procedimiento de este tipo presenta numerosas ventajas. En efecto, este procedimiento permite una excelente purificación y separación del glicerol sea el que sea el tipo de glicerol en bruto utilizado, en cuanto a impurezas y a pH. Por otro lado, el dioxolano intermedio formado presenta un punto de ebullición más escaso que el glicerol permitiendo realizar una destilación en unas condiciones habituales, industriales y económicas, sin conllevar una degradación del glicerol. Otra ventaja reside en el hecho de que el dioxolano no comprende grupo de hidroxilos libres, contrariamente al glicerol, lo que permite evitar las reacciones secundarias y de polimerización del glicerol, en concreto, durante la destilación.

La presente invención se refiere a un procedimiento de purificación de glicerol en bruto que proviene de materias primas renovables que consiste en las siguientes etapas sucesivamente y las unas a continuación de las otras:

- (a) formación de un dioxolano por reacción entre el glicerol en bruto y la acetona;
- (b) separación del dioxolano formado del medio de reacción por destilación;
- (c) reversión del dioxolano para formar glicerol y acetona;
- (d) recuperación del glicerol,

caracterizado por que la etapa b) consiste en proceder, en una misma columna de destilación, a la destilación de la acetona, luego, un aumento de la temperatura, con el fin de destilar el agua, luego, también un aumento de la temperatura para destilar el dioxolano formado. El procedimiento de la invención puede realizarse de modo continuo o de modo discontinuo. Las etapas mencionadas se realizan sucesivamente y las unas a continuación de las otras. Cada una de las etapas del procedimiento puede realizarse de modo continuo o de modo discontinuo.

El glicerol en bruto se obtiene a partir de materias primas renovables, en particular, el glicerol en bruto se obtiene en el transcurso de la fabricación del biodiesel o se obtiene en el transcurso de transformación de grasas o de aceites, particularmente, unas grasas o aceites animales o vegetales. El glicerol en bruto se obtiene, generalmente, por reacción de saponificación, transesterificación y/o hidrólisis de las grasas o aceites animales o vegetales.

El glicerol en bruto comprende generalmente de un 5 a un 95 % en peso de glicerol, en concreto, de un 40 a un 90 % en peso de glicerol. El glicerol en bruto comprende, igualmente, unas sales inorgánicas, unos glicéridos, agua y otros compuestos orgánicos.

El glicerol en bruto puede tratarse, eventualmente, para el procedimiento de la invención, en concreto, por ejemplo, por ajuste del pH, filtración o destilación.

De este modo, es posible filtrar el glicerol en bruto, con el fin de eliminar las materias orgánicas insolubles y/o de destilarlo generalmente a unas temperaturas comprendidas entre 100 y 120 °C a la presión atmosférica para eliminar agua y los compuestos volátiles.

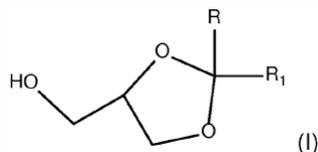
La etapa a) del procedimiento según la invención tiene como propósito formar un dioxolano por reacción del glicerol contenido en el glicerol en bruto y de una cetona.

El dioxolano según la invención es un cetal. Los cetales se obtienen por adición nucleófila de un alcohol sobre un aldehído en medio ácido, seguida de una eliminación de agua. Los cetales se obtienen por el mismo tipo de reacción efectuada sobre las cetonas.

La cetona utilizada en la presente invención es la acetona.

Según el procedimiento utilizado, es posible utilizar diversas proporciones de glicerol y de cetona en el medio de reacción. Por ejemplo, en modo discontinuo se puede utilizar una relación molar de 1 a 5 de cetona con respecto al glicerol. En un procedimiento continuo, se puede utilizar, por ejemplo, glicerol en bucle y añadir unas escasas proporciones de cetona; en concreto, de un 5 a un 20 % en mol.

El acetal formado es un compuesto de tipo 1,3-dioxolano, que responde, en concreto, a la siguiente fórmula general (I):



en la cual R y R₁ representan un grupo metilo.

Se prefiere, en concreto, el 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol.

5 El cetal formado presenta, preferentemente, una buena solubilidad en el agua, en concreto, superior a 20 000 mg/kg a temperatura ambiente. Las cetonas utilizadas pueden presentar, igualmente, una solubilidad superior a 20 000 mg/kg a temperatura ambiente.

10 La reacción de formación del dioxolano se lleva a cabo, generalmente, a una temperatura comprendida entre 50 y 150 °C, preferentemente, entre 60 y 80 °C.

Esta reacción puede llevarse a cabo en ausencia o en presencia de disolvente.

15 Esta reacción puede realizarse durante 2 a 8 horas, generalmente, entre 3 y 6 horas.

Esta reacción se lleva a cabo, preferentemente, en medio ácido, en concreto, con un pH que varía de 2,5 a 7,0, preferentemente de 5,0 a 7,0, más preferentemente de 5,5 a 7,0.

20 Se pueden utilizar, en concreto, unos catalizadores ácidos para esta reacción, tales como unos ácidos orgánicos o inorgánico o sus sales. Se puede citar la utilización de ácido acético, de ácido sulfúrico, las resinas intercambiadoras de ion de tipo carboxílico o sulfónico. Estas resinas pueden presentarse sobre un lecho fijo en el reactor.

25 Al final de la reacción, es posible neutralizar el catalizador, en concreto, por añadidura de carbonato de sodio o hidróxido de sodio.

La cetona que no ha reaccionado puede eliminarse por sencilla destilación.

30 Una reacción de este tipo entre el glicerol y una cetona o un aldehído para formar un dioxolano se conoce bien y se menciona, en concreto, en las siguientes publicaciones: R. J. Fessenden & J. F. Fessenden, Organic Chemistry, Segunda Edición, Página 524, 1982 y T. W. Greene, Protective Groups in Organic Chemistry, John Wiley & Sons, 1981.

35 La etapa b) tiene como propósito la separación del dioxolano formado del medio de reacción por destilación, preferentemente a presión reducida.

40 Para proceder a la destilación, se destilan los diferentes compuestos en una misma columna de destilación haciendo variar la temperatura y, eventualmente, la presión. Se procede a la destilación de la cetona, luego, un aumento de la temperatura, con el fin de destilar el agua, luego, también un aumento de la temperatura para destilar el dioxolano formado.

Usualmente, se utilizan unas temperaturas comprendidas entre 60 y 190 °C y unas presiones comprendidas entre 2 y 1.000 mbar.

45 El dioxolano obtenido presenta, generalmente, una pureza comprendida entre un 97 y un 99 % y puede comprender unas pequeñas cantidades de sales, de glicéridos y/o de ésteres de ácidos grasos.

La etapa c) tiene como propósito la reacción de reversión del dioxolano en glicerol y cetona, en concreto, por catálisis ácida en presencia de agua.

50 Esta reacción puede efectuarse de manera continua o discontinua. La reacción puede ser, en concreto, una catálisis homogénea o heterogénea.

55 Los catalizadores utilizados para esta reacción pueden ser unos ácidos orgánicos o inorgánicos o sus sales. Se puede citar, en concreto, la utilización de ácido acético, de ácido sulfúrico, las resinas intercambiadoras de ion de tipo carboxílico o sulfónico. Estas resinas pueden presentarse sobre un lecho fijo en el reactor.

Se utiliza, generalmente, de un 0,5 a un 1,0 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 0,7 % en peso de catalizador con respecto al peso de la masa de reacción.

60

La temperatura de la reacción de reversión puede estar comprendida entre 25 y 150 °C. La cetona puede recuperarse por destilación, en concreto, a presión reducida, eventualmente, al nitrógeno.

5 El glicerol purificado obtenido según la invención presenta, en concreto, una pureza comprendida entre un 95 y un 99,5 %.

Otros detalles o ventajas de la invención se pondrán de manifiesto de manera más clara a la vista de los ejemplos dados más abajo únicamente a título indicativo.

10 Parte experimental

Ejemplo 1

15 Se filtran 1.000 g de producto en bruto, obtenido por reacción de transesterificación de aceite de soja, que comprende un 85 % en peso de glicerol, un 6 % en peso de agua, así como unos glicéridos de las sales y otras impurezas y que tiene un pH de 5,5-6,0 (en una solución acuosa a un 10 % en peso), con el fin de eliminar unas escasas cantidades de materias grasas en suspensión.

20 Se añaden 2.145 g de acetona y se calienta el medio de reacción a reflujo a una temperatura de 65 °C durante 4 horas, luego, se enfría a temperatura ambiente y se neutraliza por adición de una solución acuosa de carbonato de sodio.

25 El exceso de acetona se recupera por destilación a una temperatura de 60-70 °C a la presión atmosférica y se recicla sin tratamiento. El agua formada durante la reacción se destila a una temperatura de 100-120 °C a la presión atmosférica. El 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol se recupera por destilación a una temperatura de 190 °C a la presión atmosférica.

30 Un análisis por cromatografía en fase vapor revela una pureza de 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol superior a un 98 %.

Ejemplo 2

35 Se realiza un experimento similar al del ejemplo 1 utilizando esta vez 2 kg de producto en bruto que comprende un 42 % en peso de glicerol, un 14 % en peso de agua y una gran cantidad de productos volátiles (metanol, etanol). La acetona se utiliza en la misma relación molar que en el ejemplo 1 y el 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol obtenido posee una pureza de un 98 %.

Ejemplo 3

40 Se calientan 3,5 kg de glicerol en bruto en forma de pasta a una temperatura de 25 °C, obtenido por reacción de transesterificación de grasas animales y de metanol, que comprende un 80 % en peso de glicerol, unos glicéridos y unas sales inorgánicas y que tiene un pH de 11,7 (en una solución acuosa a un 10 % en peso) a una temperatura de 60-70 °C para obtener un líquido viscoso. Se añade una solución acuosa a un 50 % en peso de ácido sulfúrico (422,3 g) al medio para obtener un pH de 3,0. Los ácidos grasos libres y otras impurezas se separan por filtración (541,2 g) y se obtiene una solución líquida (3.335,4 g).

Entonces, se realiza una reacción con la acetona en unas condiciones similares a las del ejemplo 1 y se obtiene 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol con una pureza de un 97,5 %.

50 Ejemplo 4 - comparativo

Se calientan 3,5 kg de producto en bruto similar al del ejemplo 1 a una temperatura de 100 °C a una presión de 100 mm Hg, con el fin de disminuir el contenido de agua y de compuestos volátiles.

55 Entonces, se añaden 12,9 kg de MIBK (metil isobutil cetona) y se calienta el medio de reacción a reflujo a una temperatura de 110 °C durante 5 horas con un aporte constante de MIBK y de supresión de agua. Entonces, se enfría el medio de reacción a temperatura ambiente y se separa una parte del exceso de MIBK por decantación. La masa de reacción se neutraliza con una solución acuosa de hidróxido de sodio.

60 El exceso de MIBK se suprime por destilación a una temperatura de 110-140 °C y a presión atmosférica, seguido por una destilación del medio a una temperatura de 160 °C y una presión de 200 mm Hg, que permite obtener 2-isobutil-2-metil-1,3-dioxolano-4-metanol con una pureza de un 98 %.

Ejemplo 5

5 En un reactor de 27 litros, se añaden 16 kg de 2,2-dimetil, 1,3-dioxolano-4-metanol, 3,2 kg de agua y 4,8 g de ácido sulfúrico a un 98 %. El medio se mezcla a temperatura ambiente durante 1 hora. Un análisis del agua muestra que después de 1 hora, de un 50 a un 55 % en peso del 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol se convierte en glicerol y acetona. La acetona formada se retira del medio por destilación a una temperatura de 160 °C y una presión de 100 mm Hg.

10 El glicerol obtenido es límpido y presenta una pureza de un 98 %.

Ejemplo 6 - comparativo

15 En un reactor de 10 litros, se añaden 7 kg de 2-iso-butil-2-metil-1,3-dioxolano-4-metanol, 0,5 kg de agua y 1,5 g de ácido sulfúrico a un 98 %. El medio se mezcla a temperatura ambiente durante 1,5 hora. Un análisis del agua muestra que después de 1 hora, de un 45 a un 50 % en peso del 2-iso-butil-2-metil-1,3-dioxolano-4-metanol se convierte en glicerol y MIBK. La MIBK formada se retira del medio por destilación a una temperatura de 160 °C y una presión de 200 mm Hg.

20 Después de supresión completa de la MIBK del medio, se destila el gua en exceso a una temperatura de 100 °C y una presión de 100 mm Hg.

El glicerol obtenido es límpido y presenta una pureza de un 95 %.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de purificación de glicerol en bruto que proviene de materias primas renovables que consiste en las siguientes etapas sucesivamente y las unas a continuación de las otras:
- (a) formación de un dioxolano por reacción entre el glicerol en bruto y la acetona;
 - (b) separación del dioxolano formado del medio de reacción por destilación;
 - (c) reversión del dioxolano para formar glicerol y la acetona;
 - (d) recuperación del glicerol
- 10 caracterizado por que la etapa b) consiste en proceder, en una misma columna de destilación, a la destilación de la acetona, luego, un aumento de la temperatura, con el fin de destilar el agua, luego, también un aumento de la temperatura para destilar el dioxolano formado.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el glicerol en bruto se obtiene en el transcurso de la fabricación del biodiesel o en el transcurso de transformación de grasas o de aceites, particularmente, unas grasas o aceites animales o vegetales.
- 20 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la reacción de la etapa a) es una adición nucleófila en medio ácido.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el medio de reacción de la etapa a) comprende un catalizador ácido.
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el medio de reacción de la etapa a) comprende un catalizador ácido elegido en el grupo que comprende el ácido acético, el ácido sulfúrico y las resinas intercambiadoras de ion de tipo carboxílico o sulfónico.
- 30 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la destilación de la etapa b) se realiza a presión reducida.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la destilación de la etapa b) se realiza a una temperatura comprendida entre 60 y 190 °C.
- 35 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la reacción de la etapa c) es una catálisis ácida efectuada en presencia de agua.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el medio de reacción de la etapa c) comprende un catalizador ácido.
- 40 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el medio de reacción de la etapa c) comprende un catalizador ácido elegido en el grupo que comprende el ácido acético, el ácido sulfúrico y las resinas intercambiadoras de ion de tipo carboxílico o sulfónico.