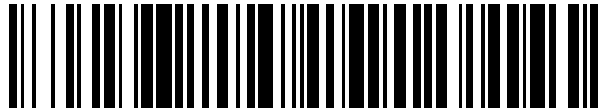


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 151**

51 Int. Cl.:

C10L 1/185 (2006.01)

C07D 317/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2015 PCT/IB2015/052466**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2015 WO15155659**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2015 E 15721852 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 3129448**

54 Título: **Proceso para la preparación de acetales cíclicos que se pueden usar como componentes de combustibles**

30 Prioridad:
07.04.2014 IT MI20140633

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2018

73 Titular/es:
**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Roma, IT**

72 Inventor/es:
**ASSANELLI, GIULIO y
DE ANGELIS, ALBERTO RENATO**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 688 151 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 la preparación de acetales cíclicos que se pueden usar como componentes de combustibles

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar acetales cíclicos, en particular a partir de glicerina, que se pueden usar, por ejemplo, como componentes de combustibles.

5 Se sabe que las emisiones producidas por la combustión de combustibles de origen fósil, que contienen dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), hidrocarburos no quemados (HC), compuestos orgánicos volátiles y partículas (PM), son la causa de problemas ambientales tales como, por ejemplo, la reducción de la capa de ozono, el efecto invernadero (en el caso del nitrógeno y los óxidos de carbono) y la lluvia ácida (en el caso del azufre y óxido de nitrógeno).

10 Con el paso de los años, el aumento en el costo del petróleo crudo y una concienciación madura con respecto a los problemas ambientales, han reforzado la necesidad de encontrar fuentes de energía alternativas, que sean renovables y tengan un impacto ambiental menor.

15 En consecuencia, la sustitución progresiva de combustibles derivados de fuentes de energía fósiles como, por ejemplo, carbón, petróleo, gas natural, con combustibles derivados de fuentes de energía alternativas como, por ejemplo, aceites vegetales, grasas animales, biomasas, algas, se está convirtiendo de interés creciente a escala mundial y, por lo tanto, se han realizado esfuerzos en la técnica para obtener nuevos combustibles a partir de fuentes de energía renovables.

20 Un compuesto oxigenado que también se puede obtener de fuentes renovables, comúnmente utilizado como componente de combustibles, es el etanol. El etanol, sin embargo, tiene la desventaja de ser miscible con agua, higroscópico e inmiscible con gasoil dentro de un amplio intervalo de temperaturas: puede por lo tanto tener lugar la separación de fases y las mezclas obtenidas son inestables, como se describe, por ejemplo, por Lapuerta et al, en el artículo "Stability of diesel-bioetanol mixtures for use in diesel engines", publicado en "Fuel" (2007), Vol. 86, páginas 1351-1357.

25 Otro alcohol, que también se puede obtener de fuentes renovables, que se puede usar como componente para agregar a los combustibles, es el butanol. El butanol tiene una mejor miscibilidad con el gasoil con respecto a la del etanol, pero aún no es completamente satisfactorio. A bajas temperaturas, de hecho, las mezclas de butanol-gasoil no son homogéneas.

Otro problema relacionado con el uso de estos alcoholes es el bajo índice de cetano de la mezcla de alcohol y gasoil lo que provoca un alto retraso de encendido en los motores diesel de compresión interna.

30 En el campo de la presente invención, también se conoce el uso de biodiesel y aceites vegetales hidrotratados (HVO) como tales, o en una mezcla con gasoil, y también mezclas de gasoil que comprenden alcoholes de origen biológico.

35 El biodiesel generalmente comprende una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, en particular una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) y puede producirse a partir de materias primas de origen natural que contienen triglicéridos (triésteres de glicerina con ácidos grasos que tienen una cadena alquilo larga). Dichas materias primas como tales, o los triglicéridos obtenidos después de someter dichas materias primas a una separación, se someten a un proceso de transesterificación con un alcohol, en particular, metanol, en presencia de un catalizador, para obtener dichos ésteres alquílicos de ácidos grasos (FAMES).

40 Los compuestos FAME, sin embargo, cuando se usan como tales o en una mezcla con gasoil, tienen una baja estabilidad a la oxidación. Además, su proceso de síntesis va acompañado de la formación, como subproducto, de cantidades significativas de glicerina (aproximadamente 10% en peso con respecto al producto FAME obtenido), cuyo uso es un aspecto importante en cuanto al desarrollo del uso generalizado de combustibles biodiesel.

45 Se conoce el uso de "*aceites vegetales hidrotratados*" (HVOs), también llamados "*diesel verde*", que se producen a partir de materias primas obtenidas de fuentes renovables (por ejemplo, aceite de soja, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de girasol). Los HVOs se preparan mediante la hidrogenación/desoxigenación de los aceites de partida, que contienen triglicéridos y ácidos grasos libres, con hidrógeno en presencia de un catalizador, como se describe, por ejemplo, por Holmgren J. et al. en el artículo "New developments in renewable fuels offer more choices", publicado en "Hydrocarbon Processing", Septiembre 2007, páginas 67-71. Este artículo indica las características mejoradas de dichos aceites vegetales hidrotratados (HVOs) con respecto a los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES), en particular, en términos de una mejor estabilidad a la oxidación y propiedades de frío mejoradas.

50 Además, los HVOs no tienen el problema del aumento de las emisiones de óxidos de nitrógeno observado para los FAMES, ya que no contienen sustancialmente átomos de oxígeno. Sin embargo, debido a la falta de estos átomos

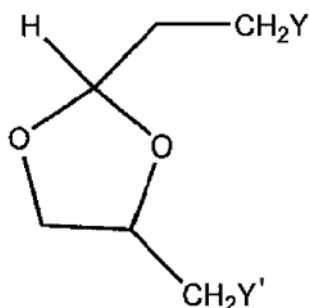
con un consumo significativo de reactivos químicos (en particular, aldehídos y cetonas) para obtener el producto final; esto naturalmente aumenta los costos totales de producción de estos compuestos.

5 En la publicación de Mori K. et al. (Applied catalysis A: General (2009), Vol. 366, N° 2, páginas 304-308), se divulga un proceso de deshidratación catalítica en fase gaseosa, por el cual el 1,2-propanodiol se convierte en propanal en presencia de unos pocos catalizadores diferentes, incluidos óxidos de ácido y heteropoliácidos soportados. Se forma una cierta cantidad de 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano como un subproducto no deseado, en la mezcla de reacción, con baja conversión y rendimiento. No se da ninguna sugerencia sobre cómo mejorar el rendimiento del acetal cíclico, ni sobre su uso como un componente de combustibles.

El objetivo de la presente invención es superar los inconvenientes del estado de la técnica.

10 En particular, un objetivo específico de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de acetales y cetales que puedan usarse, por ejemplo, como componentes de combustibles, que sea simple de realizar y conlleve un consumo reducido de reactivos químicos.

A la luz de este objetivo y otros que resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción, se proporciona un proceso, según la presente invención, para preparar al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I):

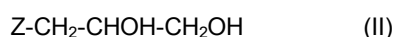


15 (I)

en donde Y e Y', iguales o diferentes entre sí, se seleccionan entre H y un grupo OR, R es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono,

que comprende al menos las siguientes fases:

20 (i) proporcionar una mezcla de reacción que comprende al menos un diol vecino que tiene la fórmula (II)



25 en donde Z se selecciona de H y un grupo OR' siendo R' un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, dicha mezcla está sustancialmente libre de aldehídos que tienen la fórmula general R^I-CHO, donde R^I es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, posiblemente sustituido con un grupo alcóxido OR^{III}, en donde R^{III} es un alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono;

30 (ii) tratar térmicamente dicha mezcla de reacción a una temperatura dentro del intervalo de 100° C - 300° C en presencia de al menos un catalizador ácido, obteniendo dicho compuesto que tiene la fórmula (I), caracterizado por que dicha etapa (ii) es llevada a cabo mientras se mantiene dicha mezcla de reacción en fase líquida.

35 El solicitante ha descubierto sorprendentemente que los acetales que tienen la fórmula (I) se pueden obtener mediante un tratamiento térmico simple de un diol vecino en presencia de un catalizador ácido, en lugar de hacer reaccionar dicho diol vecino con un aldehído como se propone en el estado de la técnica.

Según la presente invención, en la etapa (i) se prepara una mezcla de reacción, que comprende al menos un diol vecino que tiene la fórmula (II) y posibles componentes adicionales. La mezcla de reacción está sustancialmente

libre de aldehídos capaces de reaccionar con dicho diol vecino para dar los compuestos anteriores que tienen la fórmula (I). En particular, la mezcla de reacción está sustancialmente libre de aldehídos que tienen la fórmula general $R^I\text{-CHO}$, donde R^I es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, posiblemente sustituido con un grupo alcóxido OR^{III} , en donde R^{III} es un alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

- 5 En una forma de realización preferida, la mezcla de reacción también está sustancialmente libre de cetonas, en particular de cetonas que tienen la fórmula general $R^I\text{-CO-R}^I$, en donde R^I es como se define anteriormente.

En una forma de realización preferida adicional, la mezcla de reacción también está sustancialmente libre de dióxido de carbono, urea y dialquilcarbonatos.

- 10 En una forma de realización preferida adicional, la mezcla de reacción sometida al tratamiento térmico se compone de uno o más dioles que tienen la fórmula general (II) y está compuesta preferiblemente de solo un diol que tiene la fórmula general (II).

Si la mezcla de reacción comprende solo un diol que tiene la fórmula general (II), se obtiene un compuesto que tiene la fórmula (I) como producto, en donde Y es igual a Y' .

- 15 Si la mezcla de reacción comprende dos o más dioles que tienen la fórmula general (II), el tratamiento térmico posterior conduce a la formación de cuatro o más compuestos que tienen la fórmula (I) mezclada entre sí.

En particular, si la mezcla de reacción comprende dos dioles que tienen la fórmula general (II), teniendo por lo tanto diferentes sustituyentes Z , indicados a continuación con Z' y Z'' , el tratamiento térmico posterior conduce a la formación de cuatro productos que tienen la fórmula (I):

- un producto en donde Y e Y' son iguales a Z'
 - un producto en donde Y e Y' son iguales a Z''
 - un producto en donde Y es igual a Z' e Y' es igual a Z''
 - un producto en donde Y es igual a Z'' e Y' es igual a Z' .
- 20

- 25 Tratando, según la presente invención, una mezcla de reacción que contiene 3-metoxi-1,2-propanodiol y 3-propoxi-1,2-propanodiol, por ejemplo, se obtiene una mezcla de reacción que contiene los siguientes cuatro productos que tienen la fórmula (I), en donde:

- i) Y e Y' son un grupo metoxi,
- ii) Y e Y' son un grupo propoxi,
- iii) Y es un grupo metoxi e Y' es un grupo propoxi,
- iv) Y es un grupo propoxi e Y' es un grupo metoxi.

- 30 La mezcla de productos anterior se puede usar tal cual como componente de combustibles. Alternativamente, los compuestos anteriores que tienen la fórmula (I) se pueden separar con técnicas conocidas por personas expertas en el campo (por ejemplo, destilación) y se pueden usar individualmente como componentes de combustibles.

El tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 100°C - 300°C , preferiblemente 150°C - 200°C .

- 35 El proceso permite que se alcancen conversiones superiores al 90%, incluso más preferiblemente que oscilen entre el 95 y el 100%. La finalización de la reacción se determina por medio de análisis por cromatografía de gases.

En la fórmula (I), cuando Y es OR , R es, preferiblemente, un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. R es preferiblemente, etilo, n-butilo, i-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-1-butilo. R se selecciona más preferiblemente de etilo y n-butilo.

- 40 El diol vecino que tiene la fórmula (II) se obtiene preferiblemente a partir de la glicerina. Dicha glicerina se obtiene aún más preferiblemente como subproducto de una reacción de transesterificación de triglicéridos, por ejemplo, la reacción utilizada en los procesos de producción de biodiesel o FAMES.

El catalizador ácido de la reacción puede seleccionarse de catalizadores usados comúnmente para reacciones de esterificación, eterificación, alquilación o condensación.

El catalizador se selecciona preferiblemente de resinas de ácido de intercambio iónico, zeolitas en forma ácida, sílice-alúminas y mezclas de las mismas.

5 Las resinas de ácido de intercambio iónico se pueden usar directamente en forma de microesferas, como normalmente están disponibles en el mercado. Las zeolitas ácidas y sílice-alúminas se extruyen preferiblemente juntas con un aglutinante.

Las resinas de ácido que se pueden usar son aquellas que contienen grupos de ácido sulfónico o carboxílico.

Se pueden usar resinas comerciales tales como, por ejemplo, Amberlyst 36, Amberlyst 70, Amberlite IR-120, Amberlite IRC-86, Amberlite IRC-50.

10 Las zeolitas que se pueden usar son preferiblemente zeolitas de poro medio o grande, incluso más preferiblemente zeolita Y, zeolita Beta o zeolita ZSM-5.

Las zeolitas se usan en forma ácida, es decir, en la forma en que los sitios catiónicos presentes en su estructura están ocupados al menos en un 50% por iones hidrógeno, y es particularmente preferible que al menos el 90% de los sitios catiónicos estén ocupados por iones de hidrógeno.

15 Las sílice-alúminas que se pueden usar son aquellas, por ejemplo, que tienen una relación molar de sílice/alúmina que varía de 1/1 a 1.000/1, e incluso más preferiblemente que varían de 20/1 a 200/1. Las sílice-alúminas que se pueden usar se describen, por ejemplo, en , G. Bellussi, C. Perego, A. Carati, S. Peratello, E. Previde Massara, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 84, 1994, 85-92.

También se pueden usar sílice-alúminas comerciales tales como, por ejemplo, Siral 1, Siral 5, Siral 20, Siral 30, Siral 40.

20 En una primera forma de realización preferida de la presente invención, el diol vecino de partida es 1,2-propanodiol, HOCH₂-CHOH-CH₃.

El compuesto 1,2-propanodiol se obtiene preferiblemente por medio de un proceso de hidrogenación catalítica de glicerina con hidrógeno, según métodos convencionales conocidos por las personas expertas en el campo.

25 Ejemplos de catalizadores que pueden usarse en la reacción de hidrogenación son: cromito de cobre, óxidos mixtos de cromo-zinc-cobre, metales nobles soportados sobre carbono, metales nobles soportados sobre óxido de hierro, más preferiblemente paladio sobre carbono, platino sobre carbono, paladio sobre óxido de hierro y mezclas de los mismos.

30 La reacción de reducción puede llevarse a cabo a una temperatura que varía de 100° C a 250° C, bajo una presión de hidrógeno que varía de 1 a 100 atmósferas. Como la glicerina inicial es líquida, no es necesario usar disolventes adicionales en la mezcla de reacción. Si se desea, sin embargo, se pueden usar alcoholes alifáticos lineales como disolventes, o el mismo 1,2-propanodiol que se va a obtener como producto.

La reacción de hidrogenación se lleva a cabo preferiblemente en un reactor catalítico de lecho fijo, alimentando los reactivos en un modo de corriente paralela o en contracorriente. Sin embargo, es posible usar también otros sistemas de reacción, tales como, por ejemplo, un reactor de lecho ebullado.

35 Las mezclas de 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol se obtienen típicamente a partir de la reacción de hidrogenación anterior, en la que el 1,2-propanodiol es predominante con respecto al 1,3-propanodiol. Otros subproductos de esta reacción pueden ser etilenglicol y metanol. El rendimiento de la reacción de hidrogenación catalítica es generalmente superior al 95%.

40 La mezcla de 1,2-propanodiol/1,3-propanodiol se somete preferiblemente a separación, por ejemplo, por destilación, para aislar el 1,2-propanodiol en forma purificada.

Se describen mayores detalles relacionados con los procesos de reducción que pueden usarse para obtener propanodiol a partir de glicerina, por ejemplo, en el artículo "*Selective hydrogenolysis of glycerol by palladium*", *Green Chemistry* 2009, 111, 1511-13,

45 Cuando el compuesto 1,2-propanodiol se somete a tratamiento térmico según la etapa (ii) de la presente invención, en presencia de un catalizador ácido, se obtiene el compuesto 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano. Este compuesto se puede usar ventajosamente como un componente de combustibles, en particular para vehículos automóviles, ya que tiene una hidrofobicidad y compatibilidad adecuadas con la fase de hidrocarburo típica de los combustibles. Cuando este compuesto se agrega a los combustibles, además, reduce la emisión de partículas derivadas de su combustión.

En una segunda forma de realización preferida de la presente invención, el diol vecino es un compuesto que tiene la fórmula (II) en la que Z es un grupo OR', R' es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono.

5 Preferiblemente, dicho compuesto, es decir, el 3-alcoxi-1,2-propanodiol, se obtiene por medio de un proceso de eterificación de glicerina con al menos un alcohol, según métodos convencionales. La eterificación, por ejemplo, puede efectuarse haciendo reaccionar la glicerina con al menos un alcohol en presencia de al menos un catalizador ácido.

Ejemplos de catalizadores ácidos que se pueden usar para la eterificación son: resinas de intercambio ácido, zeolitas en forma ácida, sílice-alúminas, ácido fosfórico soportado y mezclas de los mismos.

10 Las resinas de intercambio ácido se pueden usar directamente en forma de microesferas, como normalmente están disponibles en el mercado. Las zeolitas ácidas y la sílice-alúmina preferiblemente se extruyen juntas con un aglutinante.

Los disolventes también se pueden usar para la reacción de eterificación. En este caso, los mismos alcoholes usados como reactivos en la reacción de eterificación se usan preferiblemente como disolvente.

15 La reacción de eterificación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura que varía de 50° C a 200° C, y a una presión que varía de 1 a 20 atmósferas.

La velocidad espacial de la mezcla de reacción en el catalizador oscila preferiblemente de 0,1 a 20 h⁻¹.

La relación molar alcohol/glicerina oscila preferiblemente de 1 a 10.

20 La reacción de eterificación puede llevarse a cabo, por ejemplo, en un reactor catalítico de lecho fijo. En este caso, la eterificación en la posición 1 se ve favorecida por el uso de tiempos de contacto bajos entre la mezcla de reacción y el catalizador.

La alimentación de los reactivos al reactor de lecho fijo puede efectuarse en contracorriente o en modo de corriente paralela.

25 Los alcoholes que tienen la fórmula ROH se usan preferiblemente en la reacción de eterificación, en donde R es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono.

El alcohol se selecciona preferiblemente de: etanol, n-butanol, i-butanol, 3-metil-1-butanol, 2-metil-1-butanol o mezclas de los mismos. El alcohol se selecciona más preferiblemente entre: etanol, n-butanol y mezclas de los mismos.

30 En particular, si la reacción de eterificación se lleva a cabo con una mezcla de alcoholes, puede conducir a la formación de una mezcla de dioles, que puede usarse como tal para la etapa siguiente o, más preferiblemente, someterse a separación, por ejemplo mediante destilación, para aislar los dioles vecinos que tienen la fórmula (II).

Los alcoholes utilizados para la eterificación se obtienen preferiblemente biológicamente, tales como, por ejemplo, alcoholes obtenidos de la fermentación de biomásas o derivados de biomásas, en particular biomásas derivadas de cultivos agrícolas ricos en carbohidratos y azúcares o de la fermentación lignocelulósica o biomasa de algas.

35 La biomasa lignocelulósica puede obtenerse, por ejemplo, de cultivos agrícolas ricos en carbohidratos y azúcares tales como, por ejemplo, maíz, sorgo, cebada, remolacha, caña de azúcar o mezclas de los mismos.

Cuando el 3-alcoxi-1,2-propanodiol se somete a tratamiento térmico según la etapa (ii) de la presente invención, en presencia de un catalizador ácido, se obtiene el compuesto 2-alcoxietil-4-alcoximetil-1,3-dioxolano, en donde el grupo alcoxi-OR tiene el significado previamente indicado para los compuestos que tienen la fórmula (I).

40 Cuando los compuestos que tienen la fórmula (II) se someten a tratamiento térmico según la presente invención, en presencia de un catalizador ácido, se obtienen compuestos que tienen la fórmula (I), en la que Y e Y' son iguales o diferentes entre sí, son H o un grupo OR, siendo R un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono.

45 El tratamiento térmico del diol vecino según la etapa (ii) de la presente invención, se puede llevar a cabo usando un equipo convencional, conocido por las personas expertas en el campo.

El tratamiento térmico, por ejemplo, puede efectuarse en un reactor de lecho fijo lleno de catalizador (por ejemplo, un lecho fijo de una resina de ácido). La reacción puede efectuarse también con otros sistemas de reacción, tales como, por ejemplo, un reactor de tanque con agitación continua (CSTR) o un reactor de lecho ebullo.

La alimentación de la mezcla de reacción que comprende el diol vecino en el catalizador, se efectúa preferiblemente con una velocidad espacial dentro del intervalo de 0,1 a 12 h⁻¹.

5 El tratamiento térmico según la invención se lleva a cabo manteniendo la mezcla de reacción en fase líquida. Para este fin, la reacción se puede llevar a cabo manteniendo la mezcla de reacción que contiene el diol vecino bajo presión, en el reactor, por ejemplo a una presión dentro del intervalo de 1 a 50 atmósferas, incluso más preferiblemente, de 1 a 20 atmósferas.

10 Cuando el procedimiento según la presente invención se lleva a cabo en las condiciones mencionadas anteriormente, se caracteriza por una conversión sustancialmente completa del diol vecino inicial y una selectividad hacia el acetal deseado de hasta 96%, el complemento al 100% comprende generalmente el aldehído correspondiente, que en cualquier caso puede separarse al final de la reacción por destilación.

15 El procedimiento según la presente invención permite superar los inconvenientes indicados por el estado de la técnica. En particular, el procedimiento según la presente invención permite sintetizar los acetales que tienen la fórmula (I) a partir de un diol vecino que tiene la fórmula (II) sin usar reactivos químicos adicionales, en particular sin usar aldehídos como reactivo adicional, según lo que está descrito en el documento de patente internacional WO2013/150457.

La presente invención también permite explotar la glicerina obtenida como subproducto de las reacciones de transesterificación de triglicéridos usados en procesos de producción de biocombustibles de una manera simple y económicamente conveniente.

20 Cuando los dioles vecinos en los que se aplica el proceso objeto de la presente invención se obtienen a partir de glicerina obtenida de fuentes renovables (por ejemplo, transesterificación de triglicéridos contenidos en aceites naturales), se obtienen compuestos intrínsecamente de origen vegetal, y por lo tanto, pueden utilizarse como componentes de origen biológico en biocombustibles según la normativa internacional vigente.

El siguiente ejemplo de realización se proporciona con fines puramente ilustrativos de la presente invención y no debe considerarse que limite el alcance de protección definido en las reivindicaciones adjuntas.

25 Ejemplos

Ejemplo 1

(A) Síntesis de 1,2-propanodiol

30 Se cargan 20 cc de cromito cúprico (Sigma-Aldrich) en un reactor de lecho fijo y el reactor se calienta a 250° C en atmósfera de hidrógeno. Después se alimenta una mezcla equimolar de glicerina e hidrógeno a una velocidad espacial de 1 h⁻¹ y se recogen muestras de la mezcla, que se analizan mediante cromatografía de gases.

El análisis cromatográfico de gases confirmó una conversión sustancialmente completa de la glicerina, con una selectividad de aproximadamente 97% a 1,2-propanodiol, el complemento hasta el 100% constituido por propanol, etilenglicol y metanol.

35 El catalizador está estable en las condiciones de reacción durante más de 200 horas, ya que no hay variación en la conversión o en la selectividad hacia el producto deseado durante este período de tiempo.

El 1,2-propanodiol obtenido se separa de la mezcla de reacción por destilación.

(B) Síntesis de 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano

Se cargan 20 cc de resina ácida Amberlyst 70 en un reactor de lecho fijo. Después de calentar el reactor hasta 180° C, se alimenta 1,2-propanodiol obtenido según el Ejemplo 1 (A).

40 La alimentación se efectúa a una velocidad espacial de 0,5 h⁻¹. La mezcla de reacción se mantiene en fase líquida, aplicando una presión de contracorriente de 7 bar al reactor.

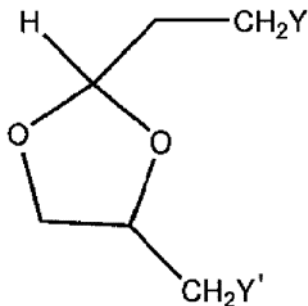
Las muestras de la mezcla de reacción se recogen durante la reacción, y se analizan por medio de cromatografía de gases.

45 La conversión de 1,2-propanodiol en 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano se completa sustancialmente con una selectividad de aproximadamente 96% para el producto deseado, el complemento al 100% consiste en aldehído propiónico, del cual el producto deseado se separa por destilación.

El catalizador resulta ser estable en las condiciones de reacción durante más de 300 horas, ya que no hay variación en la conversión o la selectividad hacia el producto deseado durante este período de tiempo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I):

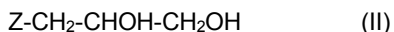


(I)

- 5 en donde Y e Y', iguales o diferentes entre sí, se seleccionan entre H y un grupo OR, R es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono,

que comprende al menos las siguientes fases:

- (i) proporcionar una mezcla de reacción que comprende al menos un diol vecino que tiene la fórmula (II)



- 10 en donde Z se selecciona de H y un grupo OR' siendo R' un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, dicha mezcla está sustancialmente libre de aldehídos que tienen la fórmula general R^I-CHO, donde R^I es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, posiblemente sustituido con un grupo alcóxi OR^{III}, en donde R^{III} es un alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono;

- 15 (ii) tratar térmicamente dicha mezcla de reacción a una temperatura dentro del intervalo de 100° C - 300° C en presencia de al menos un catalizador ácido, obteniendo dicho compuesto que tiene la fórmula (I),

caracterizada por que dicha etapa (ii) es llevada a cabo mientras se mantiene dicha mezcla de reacción en fase líquida.

2. El proceso según la reivindicación anterior, en donde dicha temperatura está dentro del intervalo de 150° C - 200° C.
- 20 3. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha R es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.
4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 2, en donde R se selecciona de etilo, n-butilo, i-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-1-butilo y sus mezclas, preferiblemente de etilo y n-butilo y sus mezclas.
- 25 5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho catalizador ácido se selecciona de: resinas de ácido de intercambio iónico, zeolitas en forma ácida, sílice-alúminas y mezclas de las mismas.
6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho diol vecino se obtiene a partir de la glicerina.
7. El proceso según la reivindicación anterior, en donde dicho diol vecino es el 1,2-propanodiol.
- 30 8. El proceso según la reivindicación anterior, en donde dicho 1,2-propanodiol se obtiene por medio de un proceso de hidrogenación catalítica de la glicerina con hidrógeno.
9. El proceso según la reivindicación anterior, en donde dicho 1,2-propanodiol obtenido por medio de dicha reacción de hidrogenación se purifica por destilación antes de ser sometido a dicho tratamiento térmico.
- 35 10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde dicho diol vecino se obtiene por medio de un proceso de eterificación de glicerina con al menos un alcohol.

11. El proceso según la reivindicación anterior, en donde dicho al menos un alcohol se selecciona entre: etanol, n-butanol, i-butanol, 3-metil-1-butanol, 2-metil-1-butanol o sus mezclas, preferiblemente de: etanol, n-butanol y sus mezclas.
12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 6-11, donde dicha glicerina se obtiene a partir de una reacción de transesterificación de triglicéridos.
- 5