

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 094**

51 Int. Cl.:

C10L 1/02 (2006.01)

C10L 1/185 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2014 PCT/IB2014/058912**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO14125416**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2014 E 14714336 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 2956530**

54 Título: **Proceso integrado para la preparación de compuestos útiles como componentes de combustible**

30 Prioridad:

14.02.2013 IT MI20130209

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

20.11.2019

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**BELLUSSI, GIUSEPPE;
DE ANGELIS, ALBERTO, RENATO;
ASSANELLI, GIULIO y
POLLESEL, PAOLO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 732 094 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 integrado para la preparación de compuestos útiles como componentes de combustible

5 La presente invención se refiere a un proceso integrado para la producción de componentes para diésel o gasolinas partiendo de materiales de origen biológico. También se describen los componentes particulares para estos combustibles.

10 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 sin quemar (HC), compuestos orgánicos volátiles y particulados (PM), son la causa de problemas medioambientales tales como, por ejemplo, la producción de ozono, el efecto invernadero en el caso de los óxidos de nitrógeno y de carbono, y la lluvia ácida en el caso de los óxidos de azufre y de nitrógeno.

15 En los últimos años, el aumento del coste del crudo y una conciencia de maduración con respecto a los problemas medioambientales descritos anteriormente, han aumentado la necesidad de encontrar fuentes de energía alternativas, biodegradables y renovables. En consecuencia, la sustitución progresiva de los combustibles derivados de fuentes de energía fósil tales como, por ejemplo, el carbón, el petróleo, el gas natural, por combustibles derivados de fuentes de energía alternativas tales como, por ejemplo, aceites vegetales, grasas animales, biomasas, algas, se está convirtiendo en un interés creciente a escala mundial y, por lo tanto, se han hecho esfuerzos en la materia para obtener nuevos combustibles a partir de fuentes de energía renovables.

25 Un compuesto oxigenado, que también se puede obtener a partir de fuentes renovables, que es añadido normalmente a los combustibles, es el etanol, que sin embargo tiene el defecto de ser miscible con el agua, higroscópico e inmiscible con el gasóleo en un amplio intervalo de temperatura: por lo tanto, puede producirse una separación de fases y las mezclas obtenidas son inestables, como se describe, por ejemplo, por Lapuerta et al. en el artículo "Stability of diésel-bioethanol blends for use in diésel engines", publicado en "Fuel" (2007), vol. 86, páginas 1.351-1.357. Otro alcohol, que también se puede obtener a partir de fuentes renovables, que se puede usar como componente para ser añadido a los combustibles, es el butanol, que tiene una mejor miscibilidad con el gasóleo con respecto a la del etanol: sin embargo, sigue siendo insatisfactorio. A bajas temperaturas, de hecho, las mezclas de butanol-gasóleo no son homogéneas. Otro problema relacionado con el uso de estos alcoholes es el bajo número de cetano de la mezcla de alcohol-gasóleo, que causa un alto retraso en la ignición en los motores diésel de compresión interna.

35 También se conoce el uso de biodiésel y de aceites vegetales hidrotratados (HVO), como tales o en una mezcla con gasóleo. El biodiésel comprende generalmente una mezcla de alquilésteres de ácidos grasos, en particular una mezcla de metilésteres de ácidos grasos (FAME), y puede ser producido partiendo de materiales de partida de origen natural que contienen triglicéridos (generalmente triésteres de glicerol con ácidos grasos que tienen una cadena alquílica larga). Dichos materiales de partida como tales, o los triglicéridos obtenidos después de someter dichos materiales de partida a una separación, son sometidos a un proceso de transesterificación en presencia de un alcohol, en particular, de metanol, y de un catalizador, con objeto de obtener dichos alquilésteres de ácidos grasos, en particular dichos metilésteres de ácidos grasos (FAME). Sin embargo, el uso de estos grasos metilésteres de ácidos grasos (FAME), como tales o una mezcla con gasóleo, tiene varios problemas relacionados con la estabilidad frente a la oxidación, y también que durante la síntesis de los FAME se produce la formación de glicerina (alrededor del 10 % en peso) como subproducto, cuyo uso es un aspecto importante para la mejora del proceso de producción de biodiésel.

45 También se conoce el uso de aceites vegetales hidrotratados (HVO), también llamados diésel verde, que son producidos mediante la hidrogenación/desoxigenación de un material derivado de fuentes renovables tales como, por ejemplo, aceite de soja, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de girasol, que comprenden triglicéridos y ácidos grasos libres, en presencia de hidrógeno y de un catalizador descrito, por ejemplo, por Holmgren J. et al. en el artículo "New developments in renewable fuels offer more choices", publicado en "Hydrocarbon Processing", septiembre de 2007, páginas 67-71. Este artículo indica las mejores características de dichos aceites vegetales hidrotratados (HVO) con respecto a los metilésteres de ácidos grasos (FAME), en particular, en términos de una mejor estabilidad frente a la oxidación y unas propiedades en frío mejoradas. Además, dichos aceites vegetales hidrotratados con (HVO) no tienen el problema de unas mayores emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x). Sin embargo, debido a la falta de átomos de oxígeno en dichos aceites vegetales hidrotratados (HVO), su uso en motores diésel mezclados con gasóleo en una cantidad inferior al 5 % en volumen con respecto al volumen total de dicha mezcla no proporciona unos beneficios significativos con respecto a las emisiones de partículas (PM).

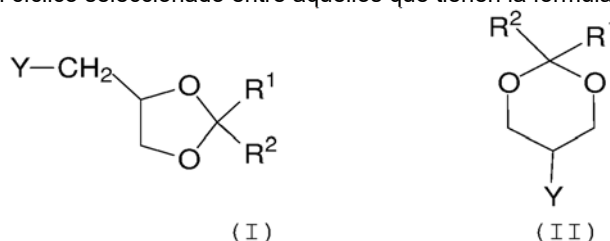
60 Por lo tanto, se percibe la necesidad de encontrar nuevas composiciones útiles como combustibles en las que haya un componente derivado de fuentes de energía renovables. También se percibe la necesidad de explotar la glicerina, cuyo mercado está actualmente saturado, como material de partida para la obtención de compuestos de origen biológico que pueden proporcionar unas altas prestaciones como componentes de combustible. En la actualidad, uno de los posibles usos de la glicerina es que se haga reaccionar, mediante una reacción de eterificación, con olefinas, para dar los correspondientes éteres, que se pueden usar como componentes oxigenados para gasolina y diésel. La olefina usada principalmente y objeto de numerosas patentes es el isobuteno. La reacción con isobuteno da lugar a la formación de terc-butil éteres de glicerina, de los cuales el más interesante es el di-terc-butil éter. Sin embargo, en

estos éteres, el componente biológico es claramente una minoría, ya que consisten en dos, o más bien tres, moléculas de isobuteno por molécula de glicerina: en consecuencia, su contribución para alcanzar la cuota de origen biológico no es lo suficientemente alta.

5 El documento US2007/0283619 describe un proceso para la producción de biocombustibles mediante la transformación de triglicéridos en al menos dos grupos de biocombustibles que contienen monoésteres de ácidos grasos y éteres o acetales de glicerina solubles. Dichos éteres y acetales de la técnica conocida tienen, sin embargo, una alta afinidad por el agua y una baja miscibilidad con la fase de hidrocarburo: ésta es una limitación importante para su uso como componente de combustible, ya que pueden disolverse unas cantidades significativas de agua en la mezcla de combustibles que contiene dichos acetales, con unos daños considerables en el motor del vehículo a motor debido a fenómenos de corrosión. Adicionalmente, la presencia en las gasolinas de sustancias miscibles con el agua da lugar a la formación de formaldehído, una sustancia carcinógena, en las emisiones (B. Strus et al., Fuel 87 (2008), 957-963, ELSEVIER).

15 El documento MI 2012A000570 (WO2013150457) describe composiciones que contienen:

- una mezcla de hidrocarburos,
- al menos un cetal o acetal cíclico seleccionado entre aquellos que tienen la fórmula (I) y (II):



20 en la que R¹ es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, posiblemente sustituido por un grupo alcóxido OR, en la que R es un alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R² es H o un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, posiblemente sustituido por un grupo alcóxido OR, en la que R es un alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R² es igual o diferente de R¹, Y se selecciona entre H u OR³, siendo R³ un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono.

30 La adición de los cetales o de los acetales descritos anteriormente a unas mezclas de hidrocarburos adecuadas permite la obtención de una composición que se puede usar ventajosamente como combustible, en particular como combustible tanto para motores diésel como de gasolina.

Dichos cetales o acetales se preparan a través de las siguientes etapas:

- (1) la transformación de la glicerina en propanodiol o en alcoxi-propanodiol
- (2) la reacción del diol obtenido en la etapa (1) con un compuesto de carbonilo seleccionado entre aldehídos y cetonas, para dar el correspondiente acetal cíclico que tiene la fórmula (I) o (II).

El documento MI 2012A002006 describe composiciones que contienen:

- al menos una mezcla de hidrocarburos,
- al menos compuesto que tiene la fórmula X-CH₂-A-(B)_y-OR

45 en la que X se selecciona entre H y OR, R es un alquilo C₁-C₈, A y B son diferentes entre sí y se seleccionan entre CH₂ y CO, y se selecciona entre 0 y 1.

La adición de los compuestos oxigenados hidrófobos descritos anteriormente a unas mezclas de hidrocarburos adecuadas permite la obtención de una composición que puede ser usada ventajosamente como combustible, en particular como combustible tanto para motores diésel como de gasolina.

50 En el caso particular de los compuestos que tienen la fórmula X-CH₂-A-(B)_y-OR (I), en el que X es H, R es un alquilo C₁-C₈, A es CH₂, B es CO e y es 1, su preparación comprende las siguientes etapas:

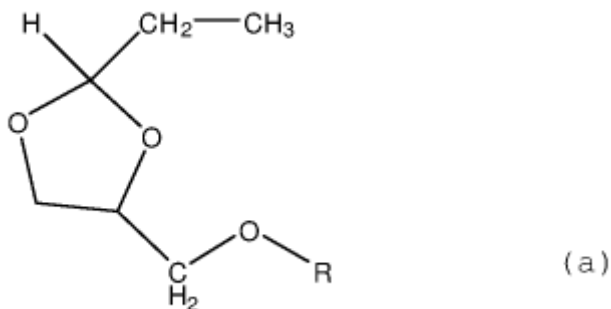
- reducción catalítica de la glicerina a 1,2-propanodiol (a1)
- deshidratación de (a1) a aldehído propiónico (a2)
- oxidación de (a2) a ácido propiónico (a3)
- esterificación de (a3) con un alcohol ROH, en la que R es un alquilo C₁-C₈, para dar CH₃-CH₂-COOR (Ia).

El Solicitante ha encontrado ahora un proceso integrado para la preparación simultánea de unos acetales y ésteres propiónicos en particular que proporcionan unas altas prestaciones como componentes de combustible, superando también los problemas conocidos de los éteres de glicerina relativos a su alta afinidad por el agua y baja afinidad por el componente de hidrocarburo del combustible. Los compuestos así obtenidos tienen unas elevadas características con respecto al número de octano (o número de cetano), un alto poder calorífico, una total miscibilidad con la fase de hidrocarburo y una afinidad muy baja por la fase acuosa, y consecuentemente no son higroscópicos y, por lo tanto, reducen los problemas relacionados con la miscibilidad y la corrosión de las partes del motor debido a la presencia de pequeñas cantidades de agua. Por lo tanto, estos compuestos, ya sea individualmente o en una mezcla entre sí, pueden ser usados ventajosamente como componentes de combustible, en particular de gasóleo, especialmente para su uso en automoción, y como aditivos para la gasolina, y su adición al gasóleo o a la gasolina permite, entre otras cosas, una disminución significativa en las emisiones de partículas. La composición que los contiene es menos sensible a la presencia de agua y consecuentemente, hay una reducción significativa en los fenómenos de corrosión de los motores. Además, la adición de los compuestos no tiene ninguna influencia negativa en las características del gasóleo inicial tales como, por ejemplo, las propiedades en frío, el punto de nube (CP) y el punto de taponamiento del filtro frío (CFPP), ni tampoco influye negativamente en las características de desemulsionamiento y en las propiedades de lubricación de la composición, ni tiene una influencia negativa en la estabilidad frente a la oxidación del gasóleo inicial.

Según la legislación en vigor, el proceso integrado de la presente invención permite, por lo tanto, la preparación de los componentes de combustible partiendo de compuestos de origen biológico, en particular de glicerina. El esquema del proceso de la presente invención se puede aplicar a cualquier tipo de refinería, posiblemente reutilizando los reactores y los equipos existentes. El proceso integrado de la presente invención permite obtener simultáneamente varios tipos de componentes de combustible, cuya proporción puede variar según las demandas y requisitos del mercado.

Un objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a un proceso integrado para la producción de componentes para combustibles, en particular diésel o gasolinas, partiendo de materiales de origen biológico. En particular, dicho proceso integrado comprende:

- (A) la transformación de la glicerina en un alcoxi-propanodiol que tiene la fórmula $RO-CH_2-CHOH-CH_2OH$, en la que R es un alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado,
- (B) la transformación de la glicerina en 1,2-propanodiol $CH_3-CHOH-CH_2OH$,
- (C) la deshidratación del 1,2-propanodiol obtenido en (B) a aldehído propiónico,
- (D) la reacción de parte del aldehído propiónico obtenido en (C) con el alcoxi-propanodiol que tiene la fórmula $ROCH_2-CHOH-CH_2OH$ obtenido en (A) para dar un acetal que tiene la fórmula (a)



en la que R es un alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado,

- (E) la transformación de parte del aldehído propiónico obtenido en (C) a un propionato que tiene la fórmula CH_3-CH_2-COOR' , en la que R' es un alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado.

Según el proceso de la invención, el propionaldehído obtenido de la transformación (C) es suministrado parcialmente a la transformación (D) y la parte restante es suministrada a la transformación (E): las cantidades suministradas a las dos transformaciones se pueden calibrar como se desee, dependiendo del componente final, el propionato o el acetal (a), que se vaya a obtener en una cantidad mayor, según los requisitos del mercado. Según un aspecto preferido de la invención, puede suministrarse entre el 1 y el 99 % del propionaldehído producido en (C) a la transformación (D) y la parte restante del propionaldehído, variando así en el intervalo de entre el 99 y el 1 %, se suministra simultáneamente a la oxidación (E). Preferiblemente, entre el 40 y el 60 % del propionaldehído producido en (C) puede ser suministrado a la transformación (D) y la parte restante del propionaldehído, que varía por lo tanto en el intervalo de entre el 60 y el 40 %, se suministra simultáneamente a la oxidación (E).

Un aspecto preferido de la presente invención es que el sustituyente R del acetal que tiene la fórmula (a) se selecciona entre CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} . Un aspecto preferido de la presente invención es que el sustituyente R' se selecciona entre CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} .

Más preferentemente, R y R' pueden seleccionarse independientemente entre etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, 3-metil-1-butilo y 2-metil-1-butilo.

- 5 Un aspecto particularmente preferido es que R y R' se seleccionan independientemente entre etilo, n-propilo, iso-propilo o n-butilo.

La transformación (A) de la glicerina en un alcoxi-propanodiol que tiene la fórmula $RO-CH_2-CHOH-CH_2OH$, en la que R es un alquilo C_1-C_8 , corresponde a la eterificación de la glicerina, en la que dicha eterificación se lleva a cabo mediante la reacción con un alcohol que tiene la fórmula ROH para dar el correspondiente 3-alcoxi-1,2-propanodiol. La eterificación se puede llevar a cabo según cualquiera de los métodos conocidos para la preparación de éteres. La glicerina puede hacerse reaccionar, por ejemplo, en presencia de un alcohol y de un catalizador ácido. Algunos catalizadores ácidos que se pueden usar convenientemente son, por ejemplo, resinas de intercambio ácido, zeolitas ácidas, silico-alúminas, ácido fosfórico soportado. Las resinas de intercambio ácido pueden usarse directamente en forma de microesferas, como son normalmente suministradas por el productor, las zeolitas ácidas y las silico-alúminas son preferentemente extruidas usando cualquier ligando conocido, por ejemplo, alúmina. Los disolventes que se pueden usar convenientemente son preferentemente los mismos alcoholes con los que se va a formar el correspondiente éter. La reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura que varía entre 50 y 200 °C, y a una presión que varía entre 1 y 20 atmósferas. La velocidad espacial varía preferentemente entre 0,1 y 20 horas⁻¹. La proporción molar de alcohol/glicerina varía preferentemente entre 1 y 10. La eterificación en la posición 1 está favorecida, usando un reactor de lecho fijo, mediante la selección de unos tiempos de contacto bajos. El suministro de los reactivos al reactor se puede llevar a cabo a contracorriente y en corriente directa.

Algunos alcoholes ROH que pueden ser usados convenientemente para la eterificación son alcoholes en los que R es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono. Algunos alcoholes que se pueden usar convenientemente son por lo tanto etanol, n-butanol, iso-butanol, 3-metil-1-butanol, 2-metil-1-butanol, o mezclas de los mismos. Se prefieren el etanol o el n-butanol.

Preferentemente se usan los alcoholes que también se pueden obtener biológicamente, es decir, que se pueden obtener, por ejemplo, mediante la fermentación de biomásas o de derivados de biomasa, o mediante la fermentación de biomásas derivadas de cultivos agrícolas ricos en carbohidratos y azúcares, o mediante la fermentación de biomásas lignocelulósicas o mediante la fermentación de biomásas de algas. La biomasa lignocelulósica puede derivar de cultivos agrícolas ricos en carbohidratos y azúcares, tales como, por ejemplo, maíz, sorgo, cebada, remolacha, caña de azúcar, o mezclas de los mismos. La biomasa lignocelulósica puede seleccionarse, por ejemplo, entre:

- productos de cultivos expresamente cultivados para su uso energético (tales como, por ejemplo, miscanthus, pasto varilla, mijo, caña común), incluidos los productos de desecho, los residuos y los restos de dichos cultivos o de su procesamiento;
- productos de cultivos agrícolas, de forestación y de silvicultura, que comprenden madera, plantas, residuos y productos de desecho de transformación agrícola, de forestación y de silvicultura;
- residuos de productos agroalimentarios destinados a la nutrición humana o a zootecnia;
- residuos, no tratados químicamente, de la industria del papel;
- residuos procedentes de la recogida diferenciada de residuos sólidos urbanos (por ejemplo, residuos urbanos de origen vegetal, papel, etc.);

o mezclas de las mismas.

El alcohol usado puede derivar también, por ejemplo, de la fermentación de al menos una biomasa de algas cultivada con fines energéticos, o de la fermentación de residuos o de derivados del cultivo de dicha biomasa.

La fermentación puede realizarse según los métodos conocidos en la materia. Dicha fermentación puede realizarse, por ejemplo, en presencia de microorganismos naturales o de microorganismos genomanipulados para mejorar dicha fermentación.

La transformación (B) para la reducción de la glicerina se lleva a cabo según cualquiera de los métodos conocidos para la reducción de grupos hidroxilo. La glicerina, por ejemplo, se puede hacer reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador de reducción. Los catalizadores de reducción que pueden usarse pueden ser cualesquiera de los catalizadores de reducción conocidos, por ejemplo, cromita de cobre, óxidos mixtos de cromo-cinc-cobre, metales nobles sobre carbono, metales nobles sobre óxido de hierro; preferentemente se usan platino sobre carbono o cromita de cobre, siendo particularmente preferido este último catalizador. El catalizador consistente en cromita de cobre se puede usar en forma de un polvo, comprimido y tamizado; el metal noble soportado se puede usar tanto en forma de un polvo como de un producto extruido. Los disolventes que se pueden usar son alcoholes alifáticos lineales o el mismo diol que se va a obtener como producto. La reacción de reducción puede llevarse a cabo a una temperatura que varía entre 100 y 300 °C, bajo una presión hidrógeno de entre 1 y 100 atmósferas. Después se aísla el 1,2-propanodiol, por ejemplo, mediante una destilación. Preferentemente, se usa un lecho fijo de catalizador, y el

suministro de los reactivos puede realizarse en corriente directa o a contracorriente. Ventajosamente también se pueden usar otros sistemas de reacción, tales como los lechos ebullentes.

Se describen más detalles relativos a los procesos de reducción, por ejemplo, en "Selective hydrogenolysis of glycerol promoted by palladium", Green Chemistry 2009, 111, 1511-13.

La transformación (C) mediante la deshidratación del 1,2-propanodiol a propionaldehído se puede llevar a cabo mediante el suministro del 1,2-propanodiol sobre un catalizador ácido sólido, preferentemente en fase de vapor. La reacción se lleva a cabo suministrando el propanodiol a una temperatura que varía entre 200 y 350 °C, como tal o en una corriente de nitrógeno, operando en este último caso a una proporción molar de propanodiol/nitrógeno que varía entre 0,1 y 10. La presión varía preferentemente entre 0,1 y 10 atmósferas. Todos los ácidos sólidos inorgánicos, tales como alúminas, silico-alúminas, zeolitas y óxidos que tienen unas propiedades deshidratantes, tales como el óxido de cerio (IV), el óxido de torio, la circonia, se pueden usar como catalizadores de deshidratación. Entre los catalizadores de deshidratación son particularmente preferidos las alúminas, la zeolita Beta y la zeolita Y. Las zeolitas se pueden usar en una forma extruida, usando cualquiera de los ligandos conocidos, preferentemente alúmina, mientras que los otros materiales de deshidratación descritos anteriormente se pueden usar en forma de polvos comprimidos y tamizados y en forma de productos extruidos: en este último caso, el ligando usado dependerá de la elección del material de deshidratación usado. Se describen más detalles relacionados con los procesos de reducción, por ejemplo, en "Catalytic dehydration of 1,2 propanediol into propanal", Applied catalysis A, 366, 2009, 304-8, y en "Dehydration of 1,2 propanediol to propionaldehyde over zeolite catalysts", Applied catalysis A, 400, 2011, 148-155.

Según la reacción (D), el alcoxi-propanodiol obtenido en (A) se hace reaccionar con parte del aldehído propiónico obtenido en (C) para dar el acetal correspondiente, que tiene la fórmula (a). La reacción de formación del acetal se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido, según los métodos de formación conocidos de acetales y de cetales.

Los catalizadores que se pueden usar son convenientemente resinas de intercambio de ácido, zeolitas, silico-alúminas. Cuando el catalizador usado consiste en resinas de intercambio, se puede usar en forma de microesferas, según son suministradas por el productor. Cuando el catalizador consiste en otro tipo de ácido sólido, preferentemente está en forma extruida con un ligando adecuado, por ejemplo, alúmina. Las mismas cetonas o aldehídos, usados en exceso, se pueden adoptar como disolvente. La proporción molar entre el aldehído, o la cetona, y el diol, varía preferentemente entre 1/1 y 10/1, y aún más preferentemente entre 3/1 y 5/1. Las temperaturas de reacción que se pueden usar convenientemente varían entre -10 °C y 120 °C, y aún más preferentemente entre 20 y 80 °C. La presión varía preferentemente entre 0,1 y 20 atmósferas. Se describen más detalles relacionados con los procesos de formación de acetales que pueden ser usados en el proceso de preparación de la presente invención, por ejemplo, en J. Deutsch, A. Martin, H. Lieske, Investigation on heterogeneously catalysed condensation of glycerol to cyclic acetals, Journal of catalysis, 245, 2007, 428-35.

Como se describe mejor a continuación, los acetales que tienen la fórmula (a) obtenida a partir de la reacción (D), se pueden usar como componentes de composiciones útiles como combustibles: estas composiciones contienen dichas mezclas de acetales e hidrocarburos adecuadas para ser usadas como combustibles, particularmente gasóleo, gasolina, biodiésel, diésel verde, y mezclas de los mismos.

Los acetales que tienen la fórmula (a) se usan preferentemente como componentes de los combustibles diésel. En particular, los acetales que tienen la fórmula (a) en la que R es CH₃, C₃H₇, C₄H₉ son nuevos, así como también las composiciones de combustible que los contienen.

La transformación (E) se puede llevar a cabo de varias maneras. El aldehído propiónico, por ejemplo, se puede oxidar al correspondiente ácido propiónico, que después es esterificado con un alcohol C₁-C₈. En este caso, la oxidación se puede llevar a cabo con cualquier catalizador de oxidación, preferentemente con un catalizador que contenga metales del grupo VIB del sistema periódico, por ejemplo, Cr, Mo, W, en una mezcla con metales del grupo VB, por ejemplo, V. Los catalizadores que contienen metales del grupo VIII del sistema periódico tales como hierro, cobalto o níquel también se pueden usar convenientemente. También se pueden usar oxidantes no metálicos tales como, por ejemplo, SeO₂. Los metales Mo-V tanto en forma de óxidos mixtos como de heteropoliácidos, son particularmente preferidos. La reacción se lleva a cabo a unas temperaturas que varían entre 20 y 100 °C, en presencia de aire, de aire enriquecido, de oxígeno o de peróxido de hidrógeno, es una proporción molar de aldehído/oxidante que varía entre 1/1 y 1/10. Se describen más detalles relacionados con los procesos de oxidación, por ejemplo, en "Montmorillonite clay-catalyzed oxidation of aliphatic aldehydes", Tetrahedron Letters, 51, 2010, 826-7 y en "Selenium oxide catalysed oxidation of aldehydes to carboxylic acids with hydrogen peroxide", Synthetic Communications, vol. 30, 24, 2010, páginas 4425-34.

La esterificación del ácido propiónico así obtenido con el alcohol ROH para dar el correspondiente éster propiónico se lleva a cabo según cualquiera de los métodos conocidos, por ejemplo, haciendo reaccionar el ácido propiónico y el alcohol en una proporción molar de 1/1, a una temperatura de entre 25 y 100 °C, a la presión atmosférica, en presencia de un ácido mineral fuerte tal como, por ejemplo, ácido sulfúrico y sulfato férrico, según lo que se describe en "Fe(SO₄)₃ 4H₂O H₂SO₄: an efficient catalyst for etherification", Journal of Chemical research, 2004 (3), 2004, 226-27. Alternativamente puede usarse un ácido sólido seleccionado entre zeolitas, heteropoliácidos y resinas de

intercambio ácido. Las zeolitas se pueden usar en forma de productos extruidos, preferentemente usando alúmina como ligando, mientras que los otros materiales de deshidratación descritos anteriormente, los heteropoliácidos y las resinas, se pueden usar ya sea tanto en forma de polvos comprimidos y tamizados como en forma de productos extruidos, en este caso usando un ligando que depende de la elección del material de deshidratación usado. En particular, según una realización particularmente preferida, el propionaldehído se puede hacer reaccionar con un catalizador básico sólido según la reacción de Tishchenko para dar el correspondiente propionato de propilo en una única etapa. La reacción de Tishchenko se lleva a cabo preferentemente en las siguientes condiciones generales: se usan los alcoholatos de aluminio que tienen la fórmula general $Al(OR)_3$ como catalizadores, en la que R es un grupo alquilo lineal o ramificado que varía entre C_2 y C_6 , o sólidos básicos tales como óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido de cinc o hidrotalcitas que tienen la fórmula general $M^{2+}_aM^{3+}_2(OH)_{16}X \cdot n H_2O$, en la que M^{2+} es un catión de un metal bivalente seleccionado entre Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Co^{2+} , M^{3+} es un catión de un metal trivalente seleccionado entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} y Co^{3+} , X es un anión seleccionado entre CO_3^{2-} , OH^- y NO_3^- y a es un número entero que varía entre 10 y 4. Otro tipo de catalizador preferido para la reacción de Tishchenko son las zeolitas básicas, o las zeolitas parcial o completamente intercambiadas con metales alcalinos tales como sodio, potasio, rubidio, cesio. Las zeolitas preferidas son la zeolita Y, la zeolita beta y la zeolita ZSM-5.

Las zeolitas se pueden usar en forma de un producto extruido, adoptando preferentemente alúmina como ligando, mientras que los otros catalizadores descritos anteriormente se pueden usar en forma de polvos comprimidos y tamizados y en forma de productos extruidos, en este caso, usando un ligando que depende de la elección del material catalítico usado. La reacción de Tishchenko con el propionaldehído para dar propionato de propilo se lleva a cabo a unas temperaturas que varían entre -20 y 150 °C, y más preferentemente entre 0 y 100 °C. La presión de la reacción varía entre 0,1 y 50 bar, y más preferentemente entre 1 y 10 bar. Se proporcionan más detalles relacionados con los procesos para llevar a cabo la reacción de Tishchenko, por ejemplo, en "The Tishchenko reaction and its modifications in organic synthesis" Recent Research Development Organic Chemistry, volumen 5, 2001, páginas 225-255 y en "Heterogeneous Basic Catalysis" Chjemistry Review, 1995, volumen 95, páginas 537-558.

Los propionatos que tienen la fórmula CH_3CH_2COOR' , y en particular el propionato de propilo, se pueden usar como componentes de combustible, tanto para la gasolina como para el diésel, y se usan preferentemente como componentes para las gasolinas.

Como se ha indicado más arriba, un aspecto particularmente ventajoso del proceso integrado de la presente invención es su versatilidad: dicho proceso permite obtener tanto componentes para gasolinas como componentes para diésel, en unas cantidades recíprocas variables según se desee, y por lo tanto en unas cantidades que pueden ser orientadas y seleccionadas según los requisitos del mercado.

La glicerina usada tanto en la transformación (A) como en la transformación (B) puede estar previamente purificada de las sales y el exceso de agua que pueda estar presente si deriva de la transesterificación de triglicéridos. Según un aspecto preferido, la glicerina en bruto que deriva de estos procesos (80-85 %), antes de ser usada en el proceso integrado de la presente invención, se somete a un pretratamiento de purificación para obtener una glicerina que tiene una pureza de al menos el 98 %. Dicha purificación puede efectuarse, por ejemplo, por medio de un proceso que comprende dos etapas:

- en la primera etapa, las sales contenidas en la glicerina en bruto, procedentes de la producción de los FAME, se eliminan mediante un tratamiento con resinas de intercambio de ácido tales como Amberlyst 15, Amberlyst 36, realizándose la eliminación preferentemente a unas temperaturas que varían entre 0 y 60 °C y aún más preferentemente entre 15 y 30 °C, operando a la presión atmosférica;
- en la segunda etapa, las impurezas presentes en la glicerina en bruto, que consisten fundamentalmente en agua con pequeñas cantidades de metanol, se eliminan mediante una destilación fraccionada hasta que se obtiene un contenido en glicerina de al menos el 95-96 %.

Se proporcionan más detalles relativos a la purificación de la glicerina, por ejemplo, en "PERP Report Glycerin conversion to propylene glycol 06/07S4, March 2008". La glicerina resultante de los etapas descritas anteriormente se puede usar en el proceso de la presente invención sin ninguna purificación adicional.

La Figura 1 muestra un ejemplo de esquema en relación con el proceso integrado de la presente invención. Según dicho esquema, la carga de la glicerina en bruto, que normalmente tiene una pureza que varía entre el 80 y el 85 %, es suministrada a través de la línea 1 al área de purificación R1. La purificación de la glicerina se lleva a cabo en esta zona por medio de resinas de intercambio con la eliminación de las sales a través de la línea 2, y el agua contenida en la glicerina es separada mediante una destilación, eliminándola a través de la línea 3. La glicerina purificada, que sale a través de la línea 4 del área R1, se divide en dos corrientes: una corriente es suministrada a través de la línea 4a al área R2 y la otra es suministrada a través de la línea 4b al área R6. La transformación de la glicerina en 1,2-propanodiol tiene lugar en el área R2 mediante una reducción con hidrógeno suministrado a través de la línea 5. el agua que se forma como subproducto se elimina a través de la línea 6, y el 1,2-propanodiol es suministrado a través de la línea 7 al área R3. La deshidratación del 1,2-propanodiol a aldehído propiónico tiene lugar en el área R3, con la formación de agua, que se elimina a través de la línea 13. El aldehído propiónico, que sale del área R3 a través de la línea 8, se divide en dos corrientes: una corriente es suministrada al área R4 a través de la línea 8a y la otra corriente

es suministrada al área R5 a través de la línea 8b. La transformación directa del aldehído propiónico en propionato de propilo tiene lugar en el área R4 por medio de la reacción de Tishchenko: después, el propionato se recupera a través de la línea 9. La parte purificada de la glicerina suministrada a través de la línea 4b se transforma en el área R6 en alcoxi-propanodiol mediante una reacción con el correspondiente alcohol suministrado a través de la línea 11, después se separa el agua, que se elimina a través de la línea 15, del alcoxi-propanodiol, que se envía al área R5 a través de la línea 12. La otra parte de propionaldehído que deriva de R3 reacciona en el área R5 con el alcoxi-propanodiol para dar el correspondiente acetal, que es recuperado a través de la línea 10, mientras que el agua formada como subproducto se elimina a través de la línea 14.

10 Como se ha indicado anteriormente, los compuestos obtenidos con el proceso integrado de la presente invención se pueden añadir ventajosamente a cualquier mezcla de hidrocarburos que pueda usarse como combustible, en particular gasóleo, gasolina, biodiésel, diésel verde o mezclas de los mismos, y su adición permite, entre otras cosas, una reducción significativa en las emisiones de partículas. En particular, dicho gasóleo puede seleccionarse a partir de gasóleos comprendidos en las especificaciones del gasóleo para el transporte por carretera según la norma EN 15 590:2009, y también entre gasóleos que no están comprendidos en estas especificaciones. Generalmente, el gasóleo es una mezcla que contiene hidrocarburos tales como, por ejemplo, parafinas, hidrocarburos aromáticos y naftenos, que normalmente tienen entre 9 y 30 átomos de carbono. La temperatura de destilación del gasóleo generalmente varía entre 160 °C y 450 °C. Dicho gasóleo tiene preferentemente una densidad, a 15 °C, determinada según la norma 20 EN ISO 12185:1996/C1:2001, que varía entre 780 kg/m³ y 845 kg/m³, preferentemente que varía entre 800 kg/m³ y 840 kg/m³. El gasóleo que se puede usar puede tener un punto de inflamación, determinado según la norma EN ISO 2719:2002, mayor o igual a 55 °C, preferentemente mayor o igual a 65 °C. El número de cetano, determinado según la norma EN ISO 5165:1998 o la norma ASTM D6890:2008, puede ser mayor o igual a 47, preferentemente mayor o igual a 51. Por lo tanto, los gasóleos que se pueden usar convenientemente pueden ser todos los gasóleos conocidos y también pueden derivar de la mezcla de cortes de diésel de diversos orígenes y que tienen unas composiciones 25 variables. El contenido de azufre en estos cortes de diésel varía preferentemente entre 2.000 y 50 mg/kg, e incluso más preferentemente entre 50 y 3 mg/kg.

Los cortes de diésel típicos pueden ser destilados intermedios, que tienen preferentemente un punto de ebullición que varía entre 180 y 380 °C. Algunos ejemplos de estos cortes pueden ser gasóleos de destilación primaria, de destilación 30 a vacío y de craqueado térmico o catalítico, tales como, por ejemplo, el gasóleo desazufrado cortado procedente de un craqueado catalítico de lecho fluido (aceite de ciclo ligero (LCO)), combustibles de un proceso de Fischer-Tropsch o de origen sintético. Los cortes obtenidos a partir de éstos después del tratamiento de hidrogenación también se pueden usar convenientemente. Si la mezcla de hidrocarburos es una gasolina, se pueden usar convenientemente las gasolinas caracterizadas por una T95 (ASTM D86) no superior a 250 °C, preferentemente no superior a 240 °C, en la que la T95 se refiere a la temperatura a la cual destila el 95 % de la gasolina en volumen. Preferentemente se usan 35 las gasolinas con una T95 inferior a 250 °C, en particular inferior a 240 °C, con una densidad que varía entre 855 y 910 kg/m³. Las gasolinas que se pueden usar convenientemente son las derivadas de procesos catalíticos, preferentemente derivadas de procesos de craqueado catalítico de lecho fluido (FCC), de procesos de reformado y mezclas de las mismas. En particular, por lo tanto, se usan gasolinas HCN, es decir, gasolinas pesadas (punto de ebullición inicial 150 °C) de FCC como tales o desazufradas, y las gasolinas denominadas Reformados Pesados, es decir, gasolinas pesadas (punto de ebullición inicial 150 °C) del reformado, o mezclas de las mismas. El contenido de 40 azufre de estos cortes de gasolina varía preferentemente entre 2.000 y 50 mg/kg, e incluso más preferentemente entre 50 y 1 mg/kg.

45 Si los componentes obtenidos con el proceso integrado de la presente invención se usan en composiciones que contienen un biodiésel, como se especificó anteriormente, dicho biodiésel comprende una mezcla de alquilésteres de ácidos grasos, en particular una mezcla de metilésteres de ácidos grasos (FAME), y se puede producir partiendo de materiales de partida de origen natural que contienen triglicéridos. Estos materiales de partida como tales, o los triglicéridos obtenidos después de someter dichos materiales de partida a una separación, son sometidos a un proceso 50 de transesterificación en presencia de un alcohol, en particular metanol, y de un catalizador, de forma que se obtengan dichos alquilésteres de ácidos grasos, en particular dichos metilésteres de ácidos grasos (FAME). Más detalles relacionados con la producción de biodiésel se describen, por ejemplo, en Hanna et al., en la revisión "Biodiesel production : a review", publicado en "Bioresource Technology" (1999), vol. 70, páginas 1-15. Preferiblemente, dicho biodiésel se puede seleccionar entre aquellos que están dentro de las especificaciones de biodiésel para vehículos de 55 motor según la norma EN 14214:2008.

Los componentes obtenidos con el proceso integrado de la presente invención se pueden usar en composiciones que contengan aceites vegetales hidrogenados, el denominado "diésel verde": son producidos mediante la hidrogenación/ 60 desoxigenación de un material derivado de fuentes renovables como, por ejemplo, aceite de soja, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de girasol, que comprenden triglicéridos y ácidos grasos libres, en presencia de hidrógeno y de un catalizador como se describe, por ejemplo, en Holmgren J. en el artículo "New developments in renewable fuels offer more choices", publicado en "Hydrocarbon Processing", septiembre de 2007, páginas 67-71.

Las composiciones que usan los componentes obtenidos con el proceso integrado de la presente invención se preparan mezclando los componentes individuales. Otros posibles aditivos presentes en la composición final se 65 pueden introducir tanto en la propia composición final como en la mezcla de hidrocarburos antes de su mezcla.

Se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos y no limitantes para una mejor comprensión de la presente invención y para su realización.

Ejemplo 1

5

Esterificación de glicerina con etanol

Se cargan 10 cc de resina comercial Amberlyst 36 (Rohm and Haas, número de catálogo 76079-A075C3A060) en un reactor de lecho fijo y el reactor se lleva hasta una temperatura de 145 °C. Después, se suministra una mezcla de etanol/glicerina (pureza del 99 %) en una proporción molar de 10/1 a una velocidad espacial de 0,3 horas⁻¹. La mezcla de reacción de glicerina/etanol se analiza por medio de una CG de masas que indica una conversión de la glicerina igual al 71,18 % y una selectividad por el monoetoxi-propanodiol igual al 91 %, consistiendo el resto hasta el 100 % en un 8,88 % de dietoxipropanol y un 0,13 % de trietoxipropano. El sistema catalítico demuestra ser estable durante más de 5.000 horas sin ninguna variación en la conversión ni en la selectividad. La mezcla resultante de la reacción se somete a una purificación por medio de una destilación, el monoetoxi-propanodiol obtenido tiene una pureza del 99 %.

Ejemplo 2

20

Reducción de la glicerina a 1,2-propanodiol

Se cargan 10 cc de cromito cúprico, un producto comercial de Sigma-Aldrich (número de catálogo 20.931-2) en un reactor de lecho fijo y el reactor se calienta hasta una temperatura de 250 °C mediante el suministro de hidrógeno puro durante 6 horas. Después, el suministro de hidrógeno puro se interrumpe y se suministra una mezcla de glicerina pura (pureza del 99 %) e hidrógeno en una proporción molar de glicerina/hidrógeno de 1/2 en moles a 250 °C y a una velocidad espacial de 1 hora⁻¹. Se obtiene la conversión total de la glicerina, con una selectividad por el 1,2-propanodiol igual al 98 %, consistiendo el resto hasta el 100 % en propanol e hidroxiacetona. El catalizador demuestra ser estable durante más de 700 horas. El 1,2-propanodiol obtenido se purifica mediante una destilación, obteniendo un producto que tiene una pureza del 99,5 %.

30

Ejemplo 3

Deshidratación del 1,2 propanodiol a aldehído propiónico

Se cargan 10 cc de zeolita ZSM-5 en forma ácida (Zeolyst CBV 5524G-1822-18) en un reactor de lecho fijo, y el reactor se calienta hasta una temperatura de 300 °C. El 1,2-propanodiol obtenido a partir de la reacción anterior se suministra después a una velocidad espacial igual a 0,5 horas⁻¹. Se obtiene una conversión completa del 1,2-propanodiol, con una selectividad igual al 83 % por el aldehído propiónico, consistiendo el resto hasta el 100 % en acetona y propanol.

El aldehído propiónico así obtenido se purifica mediante una destilación de los demás productos de la reacción, y la mitad está destinada a la reacción del Ejemplo 4 y la otra mitad a la reacción del Ejemplo 5.

40

Ejemplo 4

Síntesis del 2-etil-4-etoximetil-1,3-dioxolano

Se cargan 10 cc de resina de intercambio de ácido Amberlyst 36 (Rohm and Haas, número de catálogo 76079-A075C3A060) en un reactor de lecho fijo y se suministra una mezcla 1/1,05 del monoetoxi-propanodiol obtenido en el Ejemplo 1 y la mitad del aldehído propiónico obtenido en el Ejemplo 3 a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción es suministrada a la temperatura ambiente y a una velocidad espacial igual a 5 horas⁻¹. Se obtiene una conversión total del monoetoxi-propanodiol suministrado, con una selectividad del 99 % por el acetal 2-etil-4-etoximetil-1,3-dioxolano. El acetal así producido se purifica entonces mediante una destilación, obteniendo un producto que tiene una pureza del 99 %. El acetal así obtenido puede ser añadido ventajosamente al gasóleo para la preparación de composiciones de combustible.

55

Ejemplo 5

Transformación del aldehído propiónico en propionato de propilo

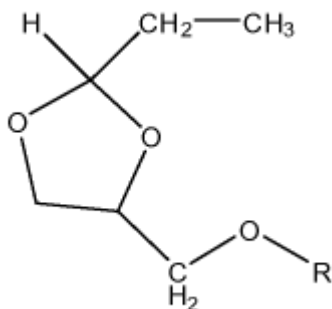
Se introduce la mitad de la cantidad de aldehído propiónico obtenida en el Ejemplo 3 (50 g) en un matraz de vidrio de tres cuellos, equipado con un refrigerador y un agitador mecánico. Después se añaden 0,5 g de isopropilato de aluminio y la mezcla se agita durante 30 minutos a la temperatura ambiente. La reacción se interrumpe y se analizan los productos obtenidos. La conversión del aldehído propiónico demuestra ser igual al 99 %, con una selectividad del 96 % por el propionato de propilo. El propionato de propilo así obtenido se separa de la mezcla de reacción por medio de una destilación. El propionato de propilo puede ser usado ventajosamente como componente para las gasolinas.

65

REIVINDICACIONES

1. Un proceso integrado para la producción de componentes de combustible que comprende:

- 5 (A) la transformación de glicerina en un alcoxi-propanodiol que tiene la fórmula $RO-CH_2-CHOH-CH_2OH$, en la que R es un alquilo C_1-C_8
 (B) la transformación de la glicerina en 1,2-propanodiol
 (C) la deshidratación del 1,2-propanodiol obtenido en (B) a aldehído propiónico
 10 (D) la reacción del aldehído propiónico obtenido en (C) con el alcoxi-propanodiol que tiene la fórmula $ROCH_2-CHOH-CH_2OH$ obtenido en (A) para dar un acetal que tiene la fórmula (a)



- 15 (E) la transformación de parte del aldehído propiónico obtenido en (C) en un propionato que tiene la fórmula CH_3-CH_2-COOR' , en la que R' es un alquilo C_1-C_8 .

2. El proceso según la reivindicación 1, en el que R se selecciona entre CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} y R' se selecciona entre CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} .

20 3. El proceso según la reivindicación 2, en el que R y R' se seleccionan independientemente entre etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, ter-butilo, 3-metil-1-butilo y 2-metil-1-butilo.

25 4. El proceso según la reivindicación 1, en el que la transformación (A) de la glicerina en el alcoxi-propanodiol que tiene la fórmula $RO-CH_2-CHOH-CH_2OH$, en la que R es un alquilo C_1-C_8 , se lleva a cabo por medio de una reacción con un alcohol que tiene la fórmula ROH en presencia de un catalizador ácido.

5. El proceso según la reivindicación 4, en el que el catalizador ácido se selecciona entre las resinas de intercambio de ácido, las zeolitas de ácido, las alúminas de sílice, el ácido fosfórico soportado.

30 6. El proceso según la reivindicación 4, que se lleva a cabo una temperatura que varía entre 50 y 200 °C y a una presión que varía entre 1 y 20 atmósferas.

35 7. El proceso según la reivindicación 1, en el que la transformación (B) para la reducción de la glicerina se lleva a cabo usando hidrógeno en presencia de un catalizador de reducción.

8. El proceso según la reivindicación 7, en el que el catalizador de reducción se selecciona entre cromita de cobre, óxidos mixtos de cromo-cinc-cobre, metales nobles sobre carbón, metales nobles sobre óxido de hierro.

40 9. El proceso según la reivindicación 7, que se lleva a cabo a una temperatura que varía entre 100 y 300 °C bajo una presión hidrógeno de entre 1 y 100 atmósferas.

10. El proceso según la reivindicación 1, en el que la transformación (C) para la deshidratación del 1,2-propanodiol a propionaldehído se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido sólido.

45 11. El proceso según la reivindicación 10, que se lleva a cabo a una temperatura que varía entre 200 y 350 °C y a una presión que varía entre 0,1 y 10 atmósferas.

50 12. El proceso según la reivindicación 10, en el que el catalizador se selecciona entre alúminas, silico-alúminas, zeolitas, óxido de cerio (IV), óxido de torio y circonio.

13. El proceso según la reivindicación 1, en el que la reacción (D) se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido.

14. El proceso según la reivindicación 13, en el que el catalizador se selecciona entre resinas de intercambio ácido, zeolitas, alúminas de sílice.

5 15. El proceso según la reivindicación 13, que se lleva a cabo a una temperatura que varía entre -10 y 120 °C y a una presión que varía entre 0,1 y 20 atmósferas.

16. El proceso según la reivindicación 1, en el que la transformación (E) se lleva a cabo por medio de la oxidación al correspondiente ácido propiónico y la esterificación del ácido propiónico con un alcohol C₁-C₈.

10 17. El proceso según la reivindicación 1, en el que el propionato obtenido en la transformación (E) es propionato de propilo y la transformación (E) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de base sólida.

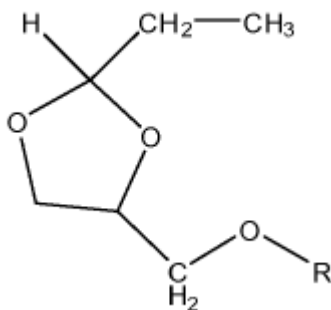
15 18. El proceso según la reivindicación 17, en el que el catalizador se selecciona entre alcoholatos de aluminio que tienen la fórmula general Al(OR)₃, en la que R es un grupo de alquilo lineal o ramificado que varía entre C₂ y C₆, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido de cinc, zeolitas intercambiadas parcial o totalmente con metales alcalinos e hidrotalcitas que tienen la fórmula general M²⁺_aM³⁺₂(OH)₁₆X · n H₂O, en la que M²⁺ es un catión de un metal bivalente seleccionado entre Mg²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ y Co²⁺, M³⁺ es un catión de un metal trivalente seleccionado entre Al³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺ y Co³⁺, X es un anión seleccionado entre CO₃²⁻, OH⁻ y NO₃⁻ y a es un número entero que varía entre 10 y 4.

20 19. El proceso según la reivindicación 17, que se lleva a cabo a una temperatura que varía entre -20 y 150 °C y a una presión que varía entre 0,1 y 50 bar.

25 20. El proceso según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa la glicerina que contiene impurezas de sales, agua y posiblemente metanol, en el que dicho proceso comprende un pretratamiento de purificación de la glicerina que comprende las siguientes etapas:

- la eliminación de las sales contenidas en la glicerina a través de un tratamiento con resinas de intercambio ácido;
- la eliminación del agua y posiblemente del metanol por medio de una destilación fraccionada.

30 21. Acetal que tiene la fórmula



en la que R es CH₃, C₃H₇, C₄H₉.

35 22. Composiciones de combustible diésel que contienen una mezcla de hidrocarburos y un acetal según la reivindicación 21.

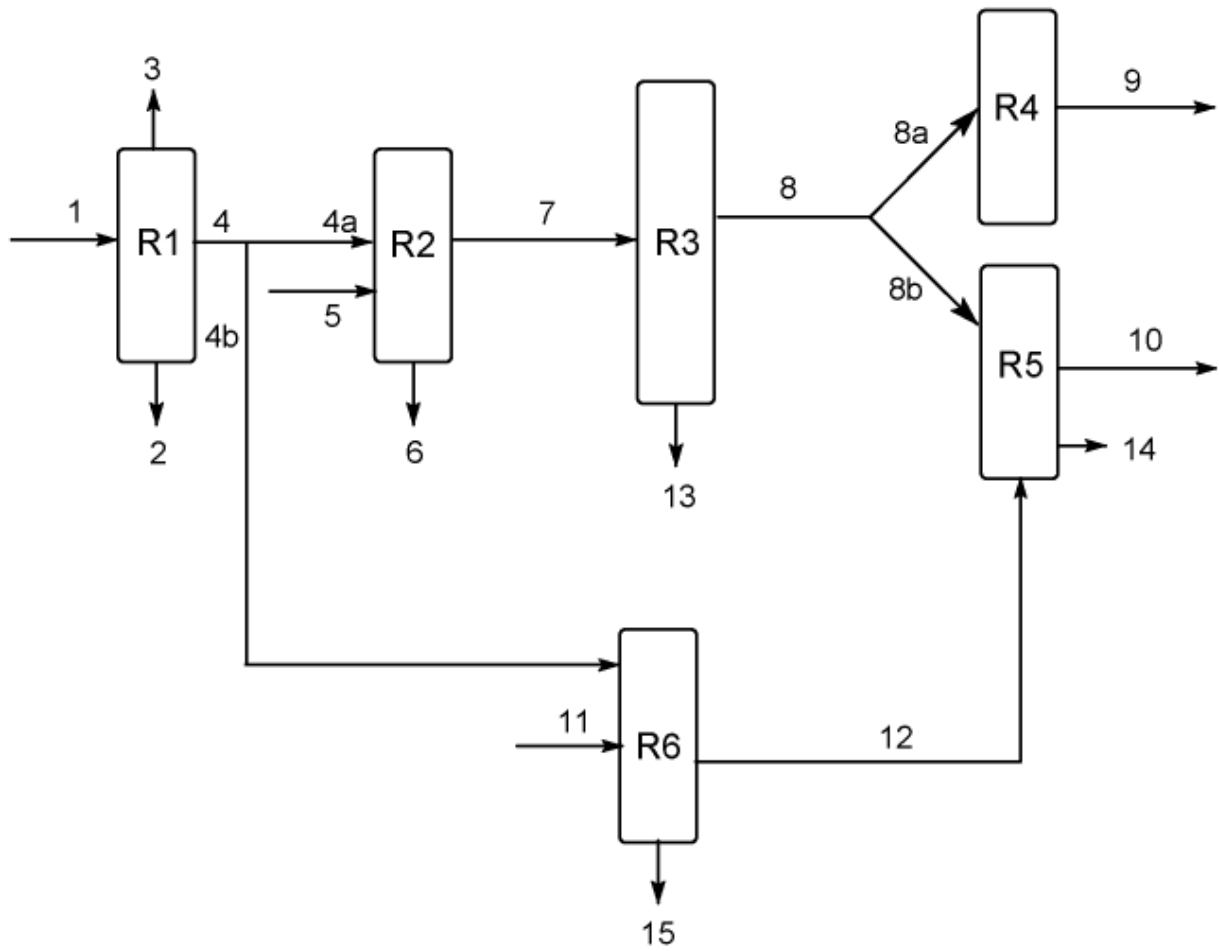


Fig. 1