

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la  
Propiedad Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
2 de febrero de 2017 (02.02.2017)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2017/017307 A1**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:  
C07D 303/14 (2006.01) B01J 23/20 (2006.01)  
B01J 23/02 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2016/070573

(22) Fecha de presentación internacional:  
28 de julio de 2016 (28.07.2016)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
P201531136 30 de julio de 2015 (30.07.2015) ES

(71) Solicitante: FUNDACION TECNALIA RESEARCH & INNOVATION [ES/ES]; Parque Científico y Tecnológico de Bizkaia, C. Geldo, Edificio 700, 48160 Derio (ES).

(72) Inventores: OCHOA GÓMEZ, José Ramón; Parque Tecnológico de Álava, C. Leonardo da Vinci, 11, 01510 Miñano (ES). GÓMEZ DE MIRANDA JIMÉNEZ DE ABERASTUI, Olga; Parque Tecnológico de Álava, C. Leonardo da Vinci, 11, 01510 Miñano (ES). BLANCO PÉREZ, Noelia; Parque Tecnológico de Álava, C. Leonardo da Vinci, 11, 01510 Miñano (ES). MAESTRO MADURGA, Belén; Parque Tecnológico de Álava, C. Leonardo da Vinci, 11, 01510 Miñano (ES). PRIETO FERNÁNDEZ, Soraya; Parque Tecnológico de Álava, C. Leonardo da Vinci, 11, 01510 Miñano (ES).

(74) Mandatario: ZEA CHECA, Bernabé; Pl. Catalunya, 1, 08002 Barcelona (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Declaraciones según la Regla 4.17:**

— sobre el derecho del solicitante para solicitar y que le sea concedida una patente (Regla 4.17(ii))

**Publicada:**

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: GLYCIDOL SYNTHESIS METHOD

(54) Título : PROCEDIMIENTO PARA SINTETIZAR GLICIDOL

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing glycidol in a semi-continuous or continuous manner by means of decarboxylation of glycerol carbonate at a reduced pressure, at a temperature less than or equal to 130°C and in the presence of catalysts of the following type: alkoxides of alkaline metals and alkaline earths, metal oxides, mixed metal oxides, metal stannates, and mixed metal stannates, all of which are optionally supported on SiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO and ZrO<sub>2</sub>.

(57) Resumen: Procedimiento para sintetizar glicidol La invención se refiere a un método para obtener glicidol en modo semicontinuo o continuo por descarboxilación de carbonato de glicerol a presión reducida, a una temperatura menor o igual que 130°C y en presencia de catalizadores tipo alcóxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos, estannatos metálicos, yestannatos metálicos mixtos, todos ellos opcionalmente soportados sobre SiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO y ZrO<sub>2</sub>.



WO 2017/017307 A1

## DESCRIPCIÓN

### Procedimiento para sintetizar glicidol

5

La presente invención está relacionada con un procedimiento para obtener glicidol por descarboxilación catalítica de 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona (de aquí en adelante denominado carbonato de glicerol en la presente memoria) a temperaturas iguales o menores que 130 °C usando como catalizadores alcóxidos de metales alcalinos y  
10 alcalino-térreos, óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos, estannatos metálicos, y estannatos metálicos mixtos, todos ellos sin soportar o soportados sobre SiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO y ZrO<sub>2</sub> y trabajando a presión reducida.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Una descripción exhaustiva de los procedimientos de obtención de glicidol puede encontrarse en Axel Kleemann & Rudolf M. Wagner (1981). *Glycidol: Properties, reactions, applications*. Heidelberg; Basel; Nueva York: A. Hüthig; ISBN: 3-7785-0709-5. Así, el glicidol puede obtenerse por epoxidación del alcohol alílico con peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos o ácidos percarboxílicos; por deshidrohalogenación de monohalohidrinatas del glicerol usando hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-  
20 térreos; a partir de acroleína por epoxidación y posterior hidrogenación catalítica del glicidaldehído obtenido usando cromito de sodio en tetrahidrofurano o agentes reductores tipo hidruros metálicos tales como borohidruro de potasio en etanol-agua o hidruro de litio y aluminio en éter absoluto.

Todos estos procesos tienen el inconveniente común de utilizar materias primas altamente tóxicas. Además, la epoxidación del alcohol alílico, llevada a cabo industrialmente por Degussa AG (actualmente Evonik Industries) usando peróxido de hidrógeno y un catalizador basado en NaHWO<sub>4</sub>, es un proceso industrialmente incómodo pues, por una parte, en la etapa de reacción emplea un sistema de reacción formado por tres reactores conectados en serie más un cuarto para asegurar el  
25 consumo de las trazas de peróxido de hidrógeno, y, por otra parte, en la etapa de separación emplea un evaporador y cinco columnas de destilación ya que la mezcla de reacción está formada por alcohol alílico sin reaccionar, glicidol, el catalizador, agua, y pequeñas cantidades de impurezas tales como glicerol, acroleína, β-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

El documento US 2014/0135512 A1 describe un procedimiento para obtener glicidol a partir de carbonato de glicerol usando como catalizadores líquidos iónicos derivados de metilimidazolio, en los que el anión de los líquidos iónicos tiene una basicidad en el intervalo de 0,60 a 0,80, basada en el parámetro de Kamlet-Taft. Los líquidos iónicos  
15 puede utilizarse solos o en combinación con una sal metálica tipo ácido de Lewis, tales como  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ , y sus mezclas. Este procedimiento tiene los inconvenientes del alto coste de los líquidos iónicos y de la elevada temperatura de trabajo, entre 165 °C y 175 °C para obtener rendimientos de interés industrial, como como se pone de manifiesto en la Tabla 6 de dicho documento. A 140 °C el  
20 rendimiento de la reacción es 0%.

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

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

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

5

## EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

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

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

- 15 a) Poner en contacto, opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico, carbonato de glicerol con un catalizador seleccionado del grupo constituido por (C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>)-alcóxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos, estannatos metálicos, estannatos metálicos mixtos, y mezclas de los mismos, donde opcionalmente el
- 20 catalizador está soportado sobre un soporte seleccionado del grupo constituido por SiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO y ZrO<sub>2</sub>; y
- b) Llevar a cabo la reacción a una temperatura menor o igual que 130 °C a presión reducida para separar continuamente el glicidol formado por evaporación.

25

El disolvente opcional debe ser de un punto de ebullición tal que no se separe del medio de reacción por evaporación a la presión reducida de trabajo y preferiblemente no tiene hidrógenos activos, es decir hidrógenos que puedan reaccionar con sitios básicos dando lugar a la formación de alcóxidos, los cuales pueden iniciar la

30 polimerización por apertura de anillo tanto del carbonato de glicerol de partida como del glicidol formado con la consiguiente drástica disminución del rendimiento de glicidol. Ejemplos no limitantes de disolventes son poliéteres con sus grupos OH

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

15

## EJEMPLOS

### Procedimiento sintético general

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

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

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

#### Ejemplos 1-5 (no de la invención)

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

Tabla 1

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

\* Y: rendimiento de glicidol

#### 15 Ejemplo 6 (de la invención)

Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo previamente descrito, usando como catalizador Cs<sub>2</sub>O soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un contenido de Cs<sub>2</sub>O del 60% en peso, preparado por el procedimiento de impregnación húmeda y calcinado a 900°C. La concentración de catalizador fue 0,65%, el tiempo de reacción  
20 de 6 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 120°C. El rendimiento de glicidol fue 65,5%.

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

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

Ejemplo 7 (de la invención)

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

Ejemplo 8 (de la invención)

- Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador  $\text{Cs}_2\text{O}$  soportado sobre  $\text{MgO}$  con un contenido de  $\text{Cs}_2\text{O}$  del 30% en peso, preparado por el procedimiento de impregnación húmeda y calcinado a 600°C. La concentración de catalizador fue 0,2%, el tiempo de reacción de 6,5 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 130°C. El rendimiento de glicidol fue 70,5%.

Ejemplo 9 (de la invención)

- Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador  $\text{Cs}_2\text{O}$  soportado sobre  $\text{MgO}$  con un contenido de  $\text{Cs}_2\text{O}$  del 30% en peso, preparado por el procedimiento de impregnación húmeda y calcinado a 600°C. La concentración de catalizador fue 0,27%, el tiempo de reacción de 4,5 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 130°C. El rendimiento de glicidol fue 70,4%.

Ejemplo 10 (de la invención)

- Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador  $\text{Cs}_2\text{O}$  obtenido por calcinación de carbonato de cesio a 600°C. La concentración de catalizador fue 0,2%, el tiempo de reacción de 3 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 130°C. El rendimiento de glicidol fue 67%.

Ejemplo 11 (de la invención)

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

Ejemplo 12 (de la invención)

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

catalizador CaO soportado sobre  $\text{ZrO}_2$  con un contenido de CaO del 5% en peso, preparado por el procedimiento de impregnación húmeda y calcinado a 800°C. La concentración de catalizador fue 0,5%, el tiempo de reacción de 6 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 130°C. El rendimiento de glicidol fue 53,4%.

5 Ejemplo 13 (de la invención)

Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  obtenido por calcinación del trihidrato a 350°C. La concentración de catalizador fue 0,09%, el tiempo de reacción de 6 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 125°C. El rendimiento de glicidol fue 66%.

10 Ejemplo 14 (de la invención)

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

15 Ejemplo 15 (de la invención)

Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador  $\text{K}_2\text{O}$  soportado sobre MgO con un contenido de  $\text{K}_2\text{O}$  del 30% en peso, preparado por el procedimiento de impregnación húmeda a partir de KOH y calcinado a 600°C. La concentración de catalizador fue 0,2%, el tiempo de reacción de 6,5 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 125°C. El rendimiento de glicidol fue 66%.

20 Ejemplo 16 (de la invención)

Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador  $\text{K}_2\text{O}$  soportado sobre MgO con un contenido de  $\text{K}_2\text{O}$  del 30% en peso, preparado por el procedimiento de impregnación húmeda a partir de KOH y calcinado a 700°C. La concentración de catalizador fue 0,43%, el tiempo de reacción de 7 horas, la presión de 0,25 kPa, la temperatura de 125°C y como disolvente se usó polietilenglicol dimetil éter de peso molecular 2000 en una proporción del 55,5% en peso con respecto a la suma de disolvente y carbonato de glicerol. El rendimiento de glicidol fue 74%.

Ejemplo 17 (de la invención)

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

Ejemplo 18 (de la invención)

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

Ejemplo 19 (de la invención)

Se realizó una reacción según el modo de operación semicontinuo, usando como catalizador una mezcla preparada mecánicamente de  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  y  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , con un contenido de este último de 37% en peso, y calcinada a 350°C. La concentración de  
15 catalizador fue 1,5%, el tiempo de reacción de 2 horas, la presión de 0,25 kPa y la temperatura de 125°C. El rendimiento de glicidol fue 59%.

## REIVINDICACIONES

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

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

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

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ES2016/070573

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, ESPACENET, CAS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | 2013, C L Bolívar Díaz et al, Applied Catalysis B: Environmental 2013, vol 129, pages 575-579.<br>"New concepts for process intensification in the conversión of glicerol carbonate to glycidol", the whole document | 1-14                  |
| A         | 2013, J S Choi et al, Journal of Catalysis 2013, vol 297, pages 248-255. "Ionic-liquid-catalyzed decarboxylation of glicerol carbonate to glycidol", págs. 248,249                                                   | 1-14                  |
| A         | US 6316641 B1 (ONIDOL) 13/11/2001, claims                                                                                                                                                                            | 1-14                  |
| A         | US 7868192 B1 (KAO CORP) 11/01/2011, claims 1-5                                                                                                                                                                      | 1                     |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                                          |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.                                                               |                                                                                                                                                                                                                                              |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                              |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                                                                 |
| "O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.                                                                                           | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                |

Date of the actual completion of the international search  
26/10/2016

Date of mailing of the international search report  
(03/11/2016)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer

M. Fernández Fernández

Telephone No. 91 3495489

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/070573

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C07D303/14** (2006.01)

**B01J23/02** (2006.01)

**B01J23/20** (2006.01)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2016/070573

| Patent document cited<br>in the search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-----------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US6316641 B1                                  | 13.11.2001          | WO9840371 A1               | 17.09.1998          |
|                                               |                     | FR2760747 A1               | 18.09.1998          |
|                                               |                     | FR2760747 B1               | 04.06.1999          |
|                                               |                     | EP0973758 A1               | 26.01.2000          |
|                                               |                     | EP0973758 B1               | 30.01.2002          |
|                                               |                     | DE69803663T T2             | 31.10.2002          |
| -----                                         | -----               | -----                      | -----               |
| US7868192 B1                                  | 11.01.2011          | US2011015414 A1            | 20.01.2011          |
| -----                                         | -----               | -----                      | -----               |

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2016/070573

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D, B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, ESPACENET, CAS

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoría* | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes                                                                                                                                           | Relevante para las reivindicaciones nº |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| A          | 2013, C L Bolívar Díaz et al, Applied Catalysis B: Environmental 2013, vol 129, páginas 575-579. "New concepts for process intensification in the conversión of glicerol carbonate to glycidol", todo el documento | 1-14                                   |
| A          | 2013, J S Choi et al, Journal of Catalysis 2013, vol 297, páginas 248-255. "Ionic-liquid-catalyzed decarboxylation of glicerol carbonate to glycidol", págs. 248,249                                               | 1-14                                   |
| A          | US 6316641 B1 (ONIDOL) 13/11/2001, reivindicaciones                                                                                                                                                                | 1-14                                   |
| A          | US 7868192 B1 (KAO CORP) 11/01/2011, reivindicaciones 1-5                                                                                                                                                          | 1                                      |

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

|                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Categorías especiales de documentos citados:                                                                                                                                               | "T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.     |
| "A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.                                                                                      | "X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.                                                                                    |
| "E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.                                                                   | "Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia. |
| "L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada). | "&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.                                                                                                                                                                                                                 |
| "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| "P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                |

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
26/10/2016

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.  
**3 de noviembre de 2016 (03/11/2016)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional  
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado  
M. Fernández Fernández  
Nº de teléfono 91 3495489

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2016/070573

| Documento de patente citado<br>en el informe de búsqueda | Fecha de<br>Publicación | Miembro(s) de la<br>familia de patentes | Fecha de<br>Publicación |
|----------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|
| US6316641 B1                                             | 13.11.2001              | WO9840371 A1                            | 17.09.1998              |
|                                                          |                         | FR2760747 A1                            | 18.09.1998              |
|                                                          |                         | FR2760747 B1                            | 04.06.1999              |
|                                                          |                         | EP0973758 A1                            | 26.01.2000              |
|                                                          |                         | EP0973758 B1                            | 30.01.2002              |
|                                                          |                         | DE69803663T T2                          | 31.10.2002              |
| -----                                                    | -----                   | -----                                   | -----                   |
| US7868192 B1                                             | 11.01.2011              | US2011015414 A1                         | 20.01.2011              |
| -----                                                    | -----                   | -----                                   | -----                   |

## CLASIFICACIONES DE INVENCION

***C07D303/14*** (2006.01)

***B01J23/02*** (2006.01)

***B01J23/20*** (2006.01)