

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 909 834**

51 Int. Cl.:

C07D 317/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2020** **PCT/EP2020/084143**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2021** **WO21110688**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2020** **E 20812121 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.12.2021** **EP 3856733**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol**

30 Prioridad:

03.12.2019 FR 1913682

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.05.2022

73 Titular/es:

DEASYL SA (33.3%)
Chemin du pont-du-Centenaire 109
1228 Plan-les-Ouates, CH;
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE
PARIS (33.3%) y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (33.3%)

72 Inventor/es:

LEN, CHRISTOPHE;
KHODADADI, MOHAMAD;
THIEL, JULIEN y
LACOSTE, FRANÇOIS

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 909 834 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol

5 **Campo técnico de la invención**

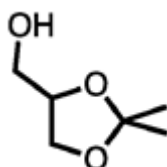
La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il-metanol, también denominado solketal.

10 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de solketal, efectuado mediante microtrituración a una cierta temperatura de una mezcla de partida que comprende, al menos, glicerol, acetona y un catalizador particular.

15 **Estado de la técnica**

El solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol, también denominado 1,2-O-isopropilideno-glicerol, nº CAS 100-79-8, es una molécula que comprende un grupo isopropilideno y un grupo hidroximetileno, correspondiente a la fórmula Quim. 1 siguiente.

20 [Quim. 1]

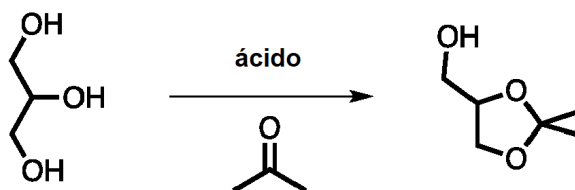


25 El solketal es un compuesto útil en numerosos campos, por ejemplo, en el campo farmacéutico como intermedio de síntesis, en el campo de los polímeros como disolvente y plastificante (Maksimov et al., "Preparation of High Octane Oxygenate Fuel Components from Plant Derived Polyols" Pet. Chem. 51, 61-69, (2011)). El solketal ha mostrado también propiedades interesantes como aditivo de combustibles, aumentando el índice de octano y reduciendo la formación de goma (Mota et al., "Glycerin derivatives as fuel additives: the addition of glycerol/acetoneketal (solketal) in gasolines", Energy Fuels 24, 2733-2736 (2010); Silva et al., "Glycerolacetals as anti-freezing additives for biodiesel", BioresourTechnol. 101, 6225-6229 (2010) y Garcia et al., "New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component", Energy Fuels 22, 4274-80 (2008)).

Generalmente, el solketal se prepara mediante acetalización a partir de glicerol y acetona o de 2,2-dimetoxi propano en medio ácido (Quim. 2 siguiente)

35

[Quim. 2]



40 El catalizador ácido utilizado para realizar la reacción de síntesis es, generalmente, un catalizador homogéneo como H_2SO_4 , HCl , pero pueden ser utilizados otros ácidos como ácidos de Lewis o catalizadores ácidos heterogéneos (Talebian-Kiakalaie et al., "A review on the catalytic acetalization of bio-renewable glycerol to fuel additives", Front. Chem. 6, 573, (2018)). Lo más frecuentemente, la reacción se realiza en un reactor discontinuo, aunque algunos ejemplos muestran la posibilidad de utilizar un reactor continuo.

45

Se han propuesto diferentes procedimientos de fabricación de solketal en la técnica anterior.

La publicación de Torres et al., "Glycerolketals: synthesis and profits in biodiesel blends" Fuel 94, 614-616, (2012), describe, en particular, hacer reaccionar glicerol (10,9 mmol) en acetona en exceso (106 mmol) en presencia de ácido sulfúrico (0,10 mmol) como catalizador homogéneo a 35° C durante 1 hora. Después de la evaporación de la acetona, se añaden una solución saturada de NaHCO_3 y acetato de etilo y la fase orgánica se evapora para producir solketal con un rendimiento de 80%. La utilización de ácido sulfúrico como catalizador necesita, no obstante, una etapa de neutralización y de extracción. Sin embargo, la etapa de extracción supone una pérdida considerable de solketal en la fase acuosa (de aproximadamente 20%).

50

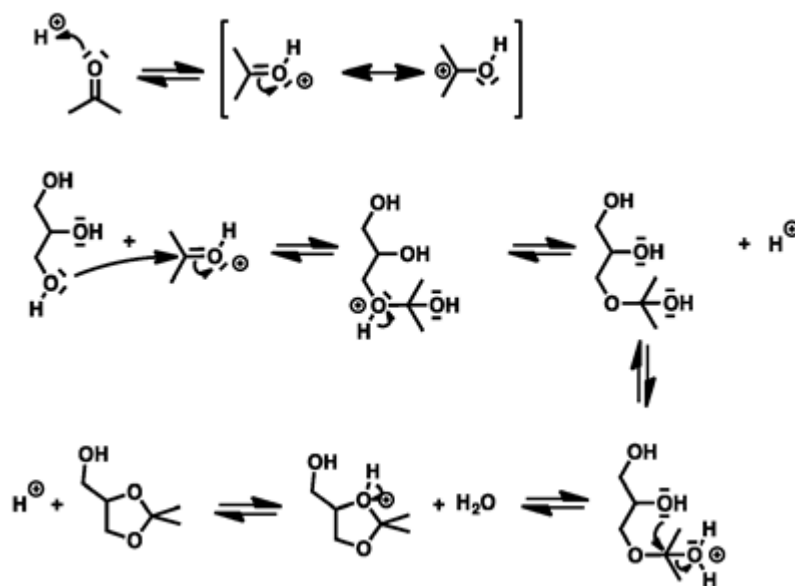
La publicación de Nanda et. al., "Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive", Fuel 117, 470-477, (2014), describe hacer reaccionar glicerol (197 mmol) y acetona en exceso (394 mmol) en presencia de Amberlyst (1% en peso) como catalizador heterogéneo ácido en etanol (197 mmol) a 25° C durante 3,7 horas. En estas condiciones, el solketal se obtiene con un rendimiento de 74%. La utilización de etanol en una cantidad equimolar permite solubilizar el glicerol y la acetona.

La publicación de Da Silva et al., "Solvent-free heteropolyacid-catalyzed glycerol ketalization at room temperature", RSC. Adv. 5, 44499-44506, (2015), describe hacer reaccionar glicerol (9,23 mmol) en presencia del heteroácido $H_3PW_{12}O_{40}$ (3% en moles en H^+) como catalizador homogéneo en acetona (185 mmol), como disolvente a 25° C durante 2 horas. Esto produce solketal con un rendimiento de 82% (conversión 83%, selectividad 98%).

El documento WO 2009/141702 describe un procedimiento de fabricación de solketal que se obtiene en flujo continuo mediante reacción entre glicerol y acetona a una temperatura de 50° C a 150° C. Esta última se añade en una cantidad baja (5 a 20% en moles) en cada ciclo a 60° C. Después de varias horas de flujo continuo (de 2 a 8 horas), generalmente de 3 a 6 horas, se obtiene el solketal.

Durante esta reacción, la acetona en primer lugar es protonada, lo que aumente su electrofilia. El doblete no enlazante del hidroxilo primario del glicerol nucleófilo ataca el átomo de carbono activado de la acetona. Después de la desprotonación del hidroxilo primario del glicerol y la protonación del hidroxilo cuaternario, el doblete no enlazante de hidroxilo secundario del glicerol nucleófilo ataca el átomo de carbono, liberando una molécula de agua. La última etapa es la desprotonación que libera el catalizador ácido (véase el esquema Quim. 3 siguiente).

[Quim.3]



No obstante, la reacción de acetalización del glicerol en solketal tiene ciertos inconvenientes, ya que es necesario en general utilizar un ácido homogéneo o heterogéneo en una cantidad catalítica considerable (cantidad en peso superior a 0,004% con respecto al peso total de los compuestos de partida) y un tiempo de reacción prolongado superior a 1 hora. El obstáculo principal de la producción de solketal es la baja constante de equilibrio. Para resolver este problema, la utilización de una relación de acetona-glicerol considerable, o la captura del agua formada, permite aumentar la productividad de solketal, desplazando el equilibrio de la reacción.

Por tanto, estos procedimientos de la técnica anterior son problemáticos debido a que tienen un rendimiento insuficiente o bien necesitan una temperatura elevada y/o un tiempo de reacción muy prolongado (que puede ser, por ejemplo, de 2 a 8 horas).

La publicación de Amin Talebian-Kiakalaieh et al., "A review on the catalytic acetalization of bio-renewable glycerol to fuel additives", Frontiers in Chemistry, noviembre de 2018, hace referencia a numerosos métodos de acetalización catalítica de glicerol y, en particular, la reacción con acetona con el fin de preparar solketal.

Por tanto, existe una necesidad en el estado de la técnica de nuevos procedimientos de fabricación de solketal, preferentemente que sean industrialmente explotables y que constituyan una alternativa o una mejora con respecto a los procedimientos conocidos.

Por tanto, la presente invención tiene como objetivo suministrar un procedimiento de fabricación de solketal, que evite al menos en parte los inconvenientes anteriormente mencionados. En particular, la presente invención tiene como finalidad suministrar un nuevo procedimiento de fabricación de solketal que sea industrialmente explotable y que no necesite un calentamiento demasiado considerable y/o un tiempo de reacción demasiado prolongado.

Compendio de la invención

Para estos fines, la presente invención propone un procedimiento de fabricación de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (denominado en lo sucesivo solketal) que comprende, al menos, las etapas siguientes:

(1) la trituración de los reactivos siguientes, denominados reactivos de partida, que comprenden al menos: glicerol, un catalizador escogido entre un ácido de Lewis duro que comprende, al menos, un metal de transición y acetona, siendo la relación en moles de (glicerol):(acetona) inferior o igual a 0,8, preferentemente inferior o igual a 0,7, a una temperatura ambiente superior o igual a 50° C, preferentemente superior o igual a 56° C, en un triturador tridimensional de microbolas durante un tiempo de residencia inferior o igual a 15 minutos, preferentemente inferior o igual a 10 minutos y, en particular, inferior o igual a 5 minutos;

(2) la recuperación a la salida del triturador de una composición final que comprende solketal y, en su caso, uno o los subproductos correspondientes al (o a los) reactivo(s) de partida que no ha(n) reaccionado y/o al 1,3-O-isopropilidenoglicerol, y

(3) opcionalmente, la separación del solketal del o de dichos subproductos.

Los inventores han llevado a cabo un procedimiento que, de forma sorprendente e inesperada, permite la síntesis de solketal a una temperatura relativamente baja (en las proximidades de 50° C- 70° C), en una sola etapa de trituración y en un tiempo muy reducido (el tiempo de residencia de los reactivos en el reactor es inferior a 15 minutos y, generalmente es inferior a 5 minutos, frente a las 2 a 8 horas para el procedimiento según el documento WO 2009/141702).

Como se demostrará en los ensayos experimentales siguientes, el procedimiento de la invención utiliza un triturador partículas, a saber, un triturador tridimensional de microbolas, combinado con unas condiciones de reacción particulares (elección y concentración en moles de los reactivos de partida, temperatura de reacción, caudal de paso, etc.) que permiten fabricar solketal con un rendimiento generalmente superior o igual a 80% y, en particular, superior o igual a 99%.

El procedimiento según la invención tiene también las ventajas de tener un precio de coste reducido (las materias primas utilizadas efectivamente están ampliamente disponibles, son no contaminantes y poco costosas) y de tener una excelente reproducibilidad, lo que le diferencia de los procedimientos descritos en las técnicas anteriores. El procedimiento según la invención tiene también la ventaja de poder ser realizado de forma continua. Por tanto, estas características son importantes para una aplicación a escala industrial.

Además, a pesar de las numerosas investigaciones realizadas sobre la síntesis de solketal, ninguna de ellas ha sugerido el procedimiento anteriormente mencionado y, en particular, una etapa de trituración en un triturador tridimensional de microbolas a partir de los reactivos de partida.

Otras características no limitativas y ventajosas del procedimiento de fabricación de solketal según la invención, tomadas individualmente o según todas las combinaciones técnicamente posibles, son las siguientes:

- el procedimiento comprende una etapa previa (0) en la que los reactivos de partida, de los que al menos el glicerol y la acetona, incluso también preferentemente dicho catalizador, son previamente mezclados para formar una composición de partida;

- durante la etapa previa (0), la composición de partida es previamente calentada a una temperatura superior o igual a 50° C, preferentemente superior o igual a 56° C, de forma que la temperatura durante la etapa de trituración (1) sea superior o igual a 50° C, preferentemente superior o igual a 52° C y, de forma incluso más preferida, de aproximadamente 56° C;

- durante la etapa de trituración (1) los reactivos de partida son calentados en el interior del triturador tridimensional de microbolas, que comprende un dispositivo de calentamiento, preferentemente un dispositivo de calentamiento por inducción;

- la presión durante la etapa de trituración (1) es de 0,05 a 20 MPa, preferentemente de 0,08 a 0,5 MPa y, normalmente, es de aproximadamente 0,1 MPa;

- el catalizador de ácido de Lewis duro que comprende, al menos, un metal de transición se escoge entre FeCl_3 , AlCl_3 , CrCl_3 , MnSO_4 o una de sus mezclas;

- el glicerol es anhidro y tiene un contenido de agua en peso, con respecto al peso total del glicerol, de 0 a 10%, preferentemente de 0 a 5%;

- las microbolas son de forma esférica y tienen un diámetro medio de 0,05 mm a 4 mm, preferentemente de 0,2 a 3 mm, en particular de 0,3 a 2 mm y, normalmente de aproximadamente 0,5 a 1 mm;

- las microbolas tienen una dureza de Vickers, medida según la norma EN ISO 6507-1, superior o igual a 900 HV1, preferentemente de 900 HV1 a 1600 HV1, normalmente de 1000 a 1400 HV1;

- las microbolas tienen una densidad real de 2 a 15 g/cm³;

- la etapa de trituración (1) se efectúa a una temperatura ambiente de 50° C a 70° C, en particular, de 55° C a 60° C y en general es de aproximadamente 56° C;

- en el que el triturador tridimensional de microbolas comprende al menos:

una cámara de trituración estacionaria, de forma generalmente cilíndrica, que se extiende según un eje longitudinal XX, estando dicha cámara rellena, al menos en parte, con dichas microbolas y que comprende: en un primer extremo, al menos una entrada que sirve para introducir dichos reactivos de partida y, en un segundo extremo, una salida que comprende un medio de separación adecuado para vaciar solamente dicha composición final;

un agitador, dispuesto en la cámara de trituración estacionaria que se tiene en forma de una varilla según el eje longitudinal XX, siendo adecuado dicho agitador para poner en movimiento el conjunto de microbolas/dichos reactivos de partida;

- en el que las microbolas representan, en volumen, con respecto al volumen total de la cámara estacionaria de 50% a 85%, preferentemente de 55% a 70%;

- en el que el triturador funciona de forma continua.

Para el resto de la descripción, a menos que se especifique de otra forma, la indicación de un intervalo de valores "de X a Y", o "entre X e Y", en la presente invención, se entiende que incluye los valores X e Y.

Según la invención, "uno o los subproductos" presentes en la composición final corresponde(n) al (o los) reactivo(s) de partida que no ha(n) reaccionado como, por ejemplo, el catalizador o incluso el glicerol (particularmente si el rendimiento de la reacción es inferior o igual a 99%) y, en su caso, a un coproducto que puede formarse durante la reacción que es 1,3-O-isopropilideno-glicerol.

Debe entenderse que las diferentes características, variantes y formas de realización de la invención pueden estar asociadas unas con otras según diversas combinaciones, en la medida en que no sean incompatibles o exclusivas unas respecto a otras.

Descripción detallada de la invención

La invención se comprenderá mejor y otros objetivos, detalles, características y ventajas de la misma se apreciarán más claramente mediante la lectura de la descripción siguiente de ejemplos de realización, en referencia a las figuras anejas, en las cuales:

[Fig. 1] representa una vista en corte, según un plano de corte que pasa por el eje longitudinal XX, de un triturador tridimensional según un primer modo de realización de la invención, que comprende particularmente un dispositivo de calentamiento por inducción;

[Fig. 2] representa, según planos de corte que pasan por el eje longitudinal XX y por el eje AA, diferentes variantes de realización de trituradores tridimensionales según la invención que comprenden, cada una, un dispositivo de calentamiento y al menos un agitador, que soportan ocasionalmente otro órgano de mezcla: (a) el agitador comprende otros varios órganos de mezcla según el triturador de la Figura 1 (b) el agitador comprende además pernos adecuados para cooperar con los otros órganos de mezcla y (c) el agitador no comprende órganos de mezcla o pernos;

[Fig. 3] representa un cromatograma correspondiente a la síntesis de solketal a partir de glicerol, después de un tiempo de residencia de 1 minuto (tiempo en reacción en el interior del triturador tridimensional); y

[Fig. 4] representan un cromatograma correspondiente a la síntesis de solketal a partir de glicerol, después de un tiempo de residencia de 2,37 minutos (tiempo de reacción en el interior del triturador tridimensional).

Debe apreciarse que, en estas figuras, los elementos estructurales y/o funcionales comunes a las diferentes variantes pueden tener las mismas referencias.

Los inventores se han implicado en el desarrollo de un nuevo procedimiento de fabricación de solketal, adecuado para ser llevado a cabo a escala industrial y en un tiempo muy reducido.

Así, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (denominado en lo sucesivo solketal) que comprende, al menos, las etapas siguientes:

(1) la trituración de los reactivos siguientes, denominados reactivos de partida, que comprenden al menos: glicerol y un catalizador escogido entre un ácido de Lewis duro que comprende, al menos, un metal de transición (denominado en lo sucesivo "el catalizador"), con acetona, siendo la relación en moles de (glicerol):(acetona) inferior o igual a 0,8, preferentemente inferior o igual a 0,7, a una temperatura ambiente superior o igual a 50° C, preferentemente superior o igual a 56° C, en un triturador tridimensional de microbolas durante un período de tiempo de residencia inferior o igual a 15 minutos, preferentemente inferior o igual 10 minutos y, en particular, inferior o igual a 5 minutos;

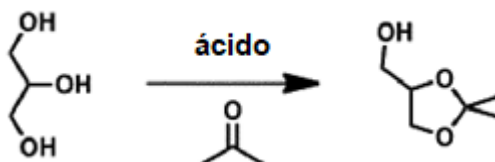
(2) la recuperación a la salida del triturador de una composición final que comprende solketal y, en su caso, uno o los subproductos correspondiente(s) al (o a los) reactivo (s) de partida que no ha(n) reaccionado y/o 1,3-O-isopropilideno-glicerol y

(3) opcionalmente, la separación del solketal o de dichos subproductos.

Generalmente, el procedimiento comprende una etapa previa (0) en la que los reactivos de partida, de los que al menos el glicerol, y la acetona y, preferentemente, el catalizador, son previamente mezclados para formar una composición de partida.

En particular, el procedimiento de la invención permite realizar la síntesis siguiente (Quim. 4):

[Quim. 4]



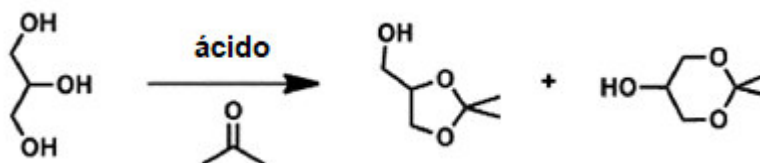
El compuesto "ácido" representa en este caso el catalizador según la invención, a saber, el catalizador de ácido de Lewis duro que comprende, al menos, un metal de transición.

Mediante "ácido de Lewis duro" según la invención, se entiende un ácido de Lewis cuyo centro aceptor de electrones es poco polarizable. El criterio de dureza de un ácido es particularmente como se define en el principio "Hard and Soft Acid and Base" (en lo que sigue HSAB) conocido por un experto en la técnica. Los ácidos duros son, por ejemplo, el hierro (III), cromo (IV), aluminio (III), manganeso (II), etc. El hierro (II) y el cobre (II) son, de forma conocida, ácidos metálicos intermedios y el cobre (I) es un ácido débil.

En consecuencia, según el procedimiento de la invención y contrariamente a los procedimientos de la técnica anterior, como el procedimiento del documento WO 2009/141702, el equilibrio de la reacción se desplaza hacia la formación de solketal; no hay necesidad de capturar agua o de utilizar una relación de acetona-glicerol considerable que permita desplazar la constante de equilibrio de la reacción y aumentar así la productividad de solketal.

Ocasionalmente, si la reacción no es total y el rendimiento de solketal es superior o igual a 80% (lo cual depende, en particular, de los parámetros de la reacción, como las proporciones en moles de los reactivos de partida, por ejemplo, de acetona y/o de la temperatura durante la etapa de trituración) se puede formar 1,3-O-isopropilideno-glicerol también como subproducto (Quim. 5):

[Quim. 5]



5 Para comprender mejor el procedimiento objeto de la invención, se describirá seguidamente un triturador tridimensional de microbolas que puede permitir la síntesis de solketal, haciendo referencia a las figuras 1 y 2.

Como se ilustra en las figuras 1 y 2, el triturador tridimensional 100 comprende, al menos, una cámara de trituración estacionaria 1 que tiene una pared 7 de forma generalmente cilíndrica, que envuelve un interior 8.

10 La pared 7 se extiende según un eje longitudinal XX ventajosamente horizontal.

Esta cámara de trituración estacionaria 1 está configurada para recibir y mezclar al menos los reactivos de partida, a saber, glicerol, acetona y el catalizador o, en su caso, la composición de partida (modo de realización particular en el que los reactivos de partida son preferentemente mezclados)

15 Esta cámara de trituración estacionaria 1 se rellena parcialmente con al menos las estructuras de trituración 6, como las microbolas 6, que van a permitir la trituración y la mezcla de los reactivos de una manera intensa y eficaz.

20 La cámara estacionaria 1 comprende, en un primer extremo 1 (en dirección ascendente), una entrada 4 que desemboca en el interior de la cámara de trituración estacionaria 1 y que sirve para introducir el o los reactivos de partida o la composición de partida.

25 Esta entrada 4 puede servir también para introducir las microbolas 6 antes de poner en funcionamiento el triturador 100. Como se verá en lo que sigue, las dimensiones y la naturaleza de las microbolas 6 pueden variar ligeramente.

30 La cámara de trituración 100 comprende, en un segundo extremo (en dirección descendente) una salida 5 que conduce hacia el exterior y que está configurada para evacuar la composición final formada en la cámara de trituración estacionaria 1.

35 La salida 5 comprende, en general, un medio de separación (no representado), como un tamiz o una rejilla, adaptado para evacuar solamente la composición final y retener, en consecuencia, las microbolas 6 cuando el triturador 100 está en funcionamiento.

En particular, la entrada 4 está generalmente asociada al menos a una bomba, por ejemplo, peristáltica (no representada). Esta o estas bomba(s) permite(n) trasladar el o los reactivos de partida, o incluso la composición de partida previamente preparada, al interior de la cámara de trituración estacionaria 1.

40 Los reactivos de partida o la composición de partida pueden estar contenidos, por ejemplo, en un recipiente, un depósito. La bomba además permite, durante el funcionamiento del triturador tridimensional 30, trasladar los reactivos de partida o la composición de partida, con un cierto caudal que es regulable, denominado en lo que sigue "caudal de paso". El caudal de paso forma además una corriente en la cámara estacionaria 1, que permite acarrear estos reactivos de partida y/o esta composición de partida desde la entrada 4 hacia la salida 5.

45 El triturador tridimensional 100 comprende también un agitador 100, que comprende una varilla alargada 11 según el eje longitudinal XX y que se extiende principalmente en las cercanías del primer extremo 2 y más allá del segundo extremo 3 de la cámara estacionaria 1.

50 Esta varilla alargada 11 se extiende, ventajosamente, de forma coaxial al eje longitudinal XX anteriormente citado.

55 Este agitador 10 es particularmente adecuado para oscilar de forma que ponga en movimiento, además del caudal de paso anteriormente mencionada, el conjunto de las estructuras de trituración 6 y los reactivos de partida/composición de partida.

60 En particular, el agitador 10 está configurado para girar sobre sí mismo, según el eje longitudinal XX, a través de una varilla alargada 11 (o árbol rotatorio), para conferir en el interior de la cámara estacionaria 1 un movimiento turbulento a la mezcla inicial y efectuar así una combinación intensa entre esta mezcla inicial y las microbolas 6 presentes en la cámara 1 a lo largo de la superficie interna de la pared 7 de esta cámara 1.

En particular, el agitador 10 a través de su varilla alargada 11 puede tener una velocidad de rotación superior o igual a 100 revoluciones por minuto, ventajosamente superior o igual a 1000 revoluciones por minuto (rpm), preferentemente superior o igual a 2000 revoluciones por minuto y, normalmente, superior o igual a 2500 revoluciones por minuto.

En el contexto de la invención, “una velocidad de rotación superior o igual a 100” comprende los valores siguientes: 100; 150; 200; 250; 300; 350; 400; 450; 500; 550; 600; 650; 700; 750; 800; 850; 900; 950; 1000; 1100; 1200; 1300; 1400; 1500; 1600; 1700; 1800; 1900; 2000; 2100; 2200; 2300; 2400; 2500; 2600; 2700; 2800; 2900; 3000; 3100; 3200; 3300; 3400; 3500; 3600; 3700; 3800; 3900; 4000; 4500; 5000; 5500; 6000; etc. o todos los intervalos comprendidos entre estos valores.

En particular, la velocidad de rotación del agitador 100 es superior o igual a 1500 rpm, ventajosamente superior o igual a 1600 rpm, en particular superior o igual a 1800 rpm y, normalmente, superior o igual a 2400 rpm.

En general, el agitador 100 tiene una velocidad de rotación que va, por ejemplo, de 1500 rpm a 5000 rpm, en particular de 1550 rpm a 4500 rpm, preferentemente, de 1600 rpm a 4000 rpm y, normalmente, de 2400 rpm a 3200 rpm.

Preferentemente, la velocidad periférica del agitador es superior o igual a 6 m/s, en particular, superior a 8 m/s.

Según la invención, una velocidad periférica del agitador superior o igual a 6 m/s corresponde a los valores siguientes, o cualquier valor entre estos intervalos: 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20, etc.

En general, la velocidad periférica del agitador va de 7 m/s a 20 m/s, preferentemente de 8 m/s a 16 m/s.

Mediante “velocidad periférica del agitador” se entiende la velocidad de rotación multiplicada por la circunferencia del disco del agitador.

La velocidad de rotación será adaptada por el experto en la técnica en función del triturador tridimensional utilizado (triturador de laboratorio o triturador industrial).

Por ejemplo, un triturador tridimensional comercializado por la entidad WAB (Willy A. Bachofen SARL) de tipo AP05 tiene un agitador que tiene las características siguientes: para una frecuencia de 80 Hz, una velocidad de revoluciones por minuto de 4800 y una velocidad periférica en m/s de 16,0; mientras que un triturador de tipo AP2, para una frecuencia de 70,8 Hz, tiene una velocidad en revoluciones por minuto de 2730 y una velocidad periférica en m/s de 16,0. Con el fin de mejorar esta combinación, el agitador 10, así como la superficie interna de la pared interna 7 de la cámara 1, puede tener diversas configuraciones posibles representadas, por ejemplo, en la figura 2.

Según una primera configuración ilustrada en la Figura 2a, el agitador 10 comprende a lo largo de su varilla alargada 11, órganos de mezcla 22, 26 “rotatorios”, dispuestos perpendicularmente al mismo.

Como se describirá en lo que sigue, un órgano de mezcla 22 (denominado “primer órgano de mezcla”) puede corresponder también a un susceptor del medio de calentamiento 20 según la invención y, por tanto, es diferente de los otros órganos de mezcla 26 (denominados “otros órganos de mezcla”).

Este primer órgano de mezcla 22, así como los otros órganos de mezcla 26, pueden corresponder a los órganos de mezclas descritos en el documento US 5.597.126.

En particular, pueden comprender al menos dos discos circulares paralelos uno al otro, configurados para poner en movimiento las estructuras de trituración 6 (microbolas).

El número de estos órganos de mezcla 22, 26 en el interior de la cámara de trituración 1 puede variar de 2 a 8, preferentemente de 2 a 5.

Estos órganos de mezcla 22, 26 permiten, por una parte, mejorar la trituración de los reactivos de partida y/o de la composición de partida, combinando por adelantado las microbolas 6 y, por otra parte, acelerar el tiempo de reacción.

Según una segunda configuración ilustrada en la Figura 2b, el agitador 10 puede comprender también, a lo largo de su varilla 11, uno o varios órganos de mezcla 22, 26 “rotatorios” y que son adecuados además para cooperar con los pernos 28 “fijos” dispuestos perpendicularmente con respecto a la pared interna 7 de la cámara 1.

Un perno 28 se presenta, particularmente, en forma de un anillo que se extiende particularmente a partir de la pared 7.

Para esta configuración, los órganos de mezcla 22, 26 y los pernos 28 están dispuestos en tresbolillo, a saber, los órganos de la mezcla 22, 26 y los pernos 28 están dispuestos de forma alternada en la cámara 1.

5 Los pernos 28 forman así contra-pernos, dispuestos cada uno entre dos órganos de mezcla 22, 26.

Además, el grosor de la varilla 11 está aumentado con respecto a la configuración precedente (Figura 2a), de forma que la periferia de los órganos de mezcla 22, 26 esté cercana a la pared interna 7 y que la de los pernos 28 esté cercana a la periferia de la varilla del agitador 10.

10 Por tanto, en esta configuración, el volumen de la cámara es reducido con respecto a la configuración precedente, permitiendo, en consecuencia, una mejor combinación entre los reactivos de partida y/o la composición de partida, las microbolas 6 y la pared interna 7 de la cámara 1.

15 Según una tercera configuración, el volumen de la cámara 1 puede ser incluso reducido como se ilustra en la figura 2c.

Según este modo, el agitador 10 tiene un diámetro externo ligeramente inferior al diámetro interno de la cámara 1, formando así una cámara anular 12 de volumen pequeño, dispuesta entre la pared externa del agitador 10 y la pared interna 7 de la cámara 1. Las microbolas (no representadas) están dispuestas en esta cámara anular 12. Durante el funcionamiento de esta tercera configuración, los reactivos de partida y/o la composición de partida se introduce(n) por la entrada 4 con un cierto caudal, y seguidamente recorrerán la cámara anular 12 hasta la salida 5, estando siempre combinados con las microbolas 6.

25 La geometría de la cámara de trituración 1 y el agitador 10 podrá ser ajustada por el experto en la técnica, en función del rendimiento deseado, así como del tiempo de reacción deseado. Por ejemplo, es también posible que la cámara de trituración 1 comprenda un acelerador, con el fin de mejorar la trituración de la mezcla inicial. Este acelerador es conocido por un experto en la técnica y no será detallado en lo que sigue.

30 En general, la cámara estacionaria tiene un diámetro de 75 mm a 300 mm, para una longitud de 80 mm a 900 mm y el agitador 10 tiene un tamaño que va desde 65 mm a 260 mm. Por tanto, el volumen de la cámara de trituración puede variar de 0,35 l a 600 l, preferentemente de 0,35 l a 400 l y normalmente de 0,35 l a 62 l.

35 En el contexto de la invención, "un volumen de la cámara estacionaria 1 que va de 0,35 l a 600 l" comprende los valores siguientes: 0,35; 0,5; 0,8; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 50; 55; 60; 65; 70; 80; 85; 90; 100; 110; 120; 130; 140; 150; 160; 170; 180; 190; 200; 210; 220; 230; 240; 250; 260; 270; 280; 290; 300; 350; 400; 450; 500; 550; 600 o todos los intervalos comprendidos entre estos valores.

40 Preferentemente, las microbolas 6 alojadas en la cámara de trituración 3 del triturador 1, durante su funcionamiento, son sustancialmente de forma esférica y tienen un diámetro medio inferior o igual a 5 mm, generalmente de 0,05 mm a 4 mm, preferentemente de 0,2 a 3 mm, en particular, de 0,3 a 2 mm y, normalmente, de aproximadamente 0,5 a 1 mm. Preferentemente, el diámetro de las microbolas es inferior o igual a 1 mm y normalmente es de aproximadamente 0,05 mm a 1 mm.

45 Se escogen preferentemente entre microbolas que tienen una dureza elevada y resisten relativamente bien a la abrasión.

En particular, las microbolas 6 tienen una dureza de Vickers, medida según la norma EN ISO 6507-1 (2005) superior o igual a 900 HV1, preferentemente de 900 HV1 a 1600 HV1, normalmente de 1000 a 1400 HV1 y, en particular de 110 a 1300 HV1.

50 En el contexto de la invención, "una dureza de Vickers superior o igual a 900 HV1" corresponde a los valores siguientes: 900; 910; 920; 930; 940; 950; 960; 970; 980; 990; 1000; 1010; 1020; 1030; 1040; 1050; 1060; 1070; 1080; 1090; 1000; 1110; 1120; 1130; 1140; 1150; 1160; 1170; 1180; 1190; 1200; 1300; 1400; 1500; 1600; 1700; etc., o todos los valores comprendidos entre estos valores.

55 Ventajosamente, tienen una densidad real elevada. En general, las microbolas según la invención tienen una densidad real superior o igual a 2 g/cm³, en particular de 2 a 15 g/cm³, preferentemente de 3 a 12 g/cm³ y, normalmente, de 4 a 10 g/cm³.

60 Por tanto, las microbolas según la invención pueden ser microbolas de cerámica (óxido de circonio ZrO₂ o de silicato de circonio ZrSiO₄); microbolas de acero, microbolas de carburo de wolframio, microbolas de vidrio o una de sus combinaciones.

65 Preferentemente, las microbolas son de cerámica ya que generalmente no generan combinación por su uso.

En particular, las microbolas son de óxido de circonio.

Ocasionalmente, las microbolas de óxido de circonio pueden ser estabilizadas por medio de otro óxido, como óxido de cerio, óxido de itrio y/o silicio.

5 Como ejemplos, las combinaciones siguientes, resumidas en la tabla 1 que sigue, son convenientes para formar las microbolas según la invención:

[Tabla 1]

10

Composición de las microbolas	Dureza HV1	Densidad real (g/cm ³)	Fabricante
Microbolas de óxido de circonio estabilizadas por óxido de cerio 80% de ZrO ₂ 20% de CeO	1180	≥ 6,10	Saint-Gobain (Zirmil®YCeramicBeads) o EIP (Procerox® ZO Cer)
Microbolas de óxido de circonio estabilizadas por itrio 95% ZrO ₂ <5% Al ₂ O ₃ Resto: Y ₂ O ₃	1250	≥ 5,95	EIP (Procerox® ZO (Y))
Microbolas de óxido de circonio estabilizadas por itrio y silicio: 78% ZrO ₂ , 12% SiO ₂ , 5% Al ₂ O ₃ y 4 % Y ₂ O ₃	> 700	>4,80	Saint-Gobain (ER120 CeramicBeads.)
Microbolas de silicato de circonio ZrSiO ₄	≥ 800	> 6,5	Saint-Gobain (RimaxCeramicBeads)
Microbolas de vidrio	500	> 3,76	-
Microbolas de acero	700	> 7,7	-

Generalmente, las microbolas 6 convenientes para la invención no son de vidrio o exclusivamente de vidrio.

15 En particular, las microbolas 6 representan, en volumen, con respecto al volumen total de la cámara estacionaria 2, de 50% a 85%, preferentemente de 55% a 70%.

En el contexto de la invención, "un volumen de 50 a 85%" corresponde a los valores siguientes: 50; 55; 60; 65; 70; 75; 80; 85; etc., o todos los intervalos comprendidos entre estos valores.

20 La reacción de síntesis de solketal se realiza en caliente, es decir, a una temperatura superior o igual a 50° C, preferentemente superior o igual a 52° C e idealmente superior o igual a 56° C, con el fin de obtener un mejor rendimiento.

25 En efecto, la temperatura de ebullición de la acetona es de 56,05° C a presión atmosférica. Esto es porque, de forma ventajosa, la temperatura de la reacción en el interior del triturador está en las proximidades de 56° C.

Según un primer modo de realización, con el fin de obtener esta temperatura de al menos 50° C y preferentemente de 56° C, los reactivos de partida y/o la composición de partida son previamente calentados. Por tanto, no es necesario calentar o tener un dispositivo de calentamiento en el interior o en las proximidades del triturador tridimensional de microbolas.

30 Por ejemplo, según este modo de realización, durante la etapa previa (o), la composición de partida es calentada a una temperatura superior o igual a 50° C, preferentemente superior o igual a 56° C, de forma que la temperatura durante la etapa de trituración (1) sea superior o igual a 50° C, preferentemente superior o igual a 56° C.

35 En efecto, en la medida en que el tiempo de residencia de los reactivos de partida o de la composición de partida en el interior del triturador sea muy corto (en general, inferior o igual a 5 minutos, preferentemente inferior o igual

a 2 minutos), el calentamiento de los reactivos de partida y/o de la composición de partida es suficiente.

Este modo de realización, no obstante, exige una atención particular especialmente al momento de inicio de la reacción, cuando el triturador está frío o en momento de un cambio de caudal.

Según un segundo modo de realización, que se puede combinar con el primero, se puede alcanzar una temperatura de al menos 50° C e idealmente de 56° C en el triturador tridimensional.

Por esto, durante la etapa de trituración (1), los reactivos de partida y/o la composición de partida son calentados en el interior del triturador tridimensional de microbolas, que comprende, al menos, un dispositivo de calentamiento, preferentemente al menos un dispositivo de calentamiento por inducción 20. Este modo de realización tiene la ventaja de una temperatura de reacción más precisa, cualquiera que sea el caudal o la temperatura de los reactivos de partida/de la composición de partida a la entrada del triturador (mejor calentamiento del flujo que forma la mezcla de partida). Este modo de realización está también particularmente adaptado a un modo de realización en el que se efectúan varias trituraciones sucesivas sobre la misma mezcla.

Por ejemplo, como se representa en la Fig. 1, el o los dispositivos de calentamiento por inducción 20 están integrados en el interior de la cámara de trituración estacionaria 1 y permiten calentar al menos una zona de dicha cámara de trituración estacionaria 1.

Según una característica de la invención, el o los dispositivos de calentamiento por inducción 20 están dispuestos a la entrada de la cámara 1, es decir, en las cercanías del primer extremo 2, de forma que se pueda calentar el flujo de la mezcla inicial (reactivos de partida/ composición de partida) desde su introducción y permitir y/o activar en consecuencia la síntesis química de solketal.

Según un modo preferido de realización de la invención, el dispositivo de calentamiento por inducción 20 es portado por al menos una parte de dicho agitador 10, permitiendo la realización de un movimiento rotatorio del dispositivo de calentamiento por inducción 20 alrededor del eje longitudinal XX.

Generalmente, el dispositivo de calentamiento por inducción 20 comprende:

- al menos un inductor 21, adecuado para generar un campo magnético, y
- al menos un susceptor 22 conductor de la electricidad, que está acoplado a dicho inductor 21 y que es adecuado para ser calentado por este 21.

En particular, el inductor 21 es una bobina o un solenoide que tiene espiras que rodean una parte de dicha varilla 11 del agitador 10, ventajosamente un tramo en dirección ascendente situado al lado del primer extremo 2, como se representa en la Figura 1.

El inductor 21 es particularmente adecuado para generar un campo magnético, lo que permitirá el calentamiento de los materiales conductores de su entorno y, en particular, el susceptor 22 al que está acoplado. En efecto, el susceptor, que es conductor de la electricidad, es adecuado para captar el campo magnético emitido por el inductor.

El conjunto de bobina y susceptor puede ser puesto en rotación por la varilla 11.

Los órganos de mezcla 26 que son diferentes del primer órgano de mezcla 22, a saber, no son necesariamente conductores de la electricidad y pueden estar realizados, particularmente, de una fuente de cromo o cerámica de tipo óxido de circonio.

Haciendo referencia a la figura 1, este primer órgano de mezcla 22 comprende, en general, una base solidarizada con la varilla 11 del agitador 10. Preferentemente, el inductor 21 está dispuesto al nivel de esta base.

Generalmente, el dispositivo de calentamiento por inducción 20 está asociado a un generador de corriente eléctrica alterna, dispuesto fuera de dicha cámara de trituración 1, por medio de al menos un medio dispuesto de corriente 27 que es coaxial a la varilla 11 del agitador 10.

En particular, el generador puede tener una potencia desde 5 hasta 15 KW y, preferentemente, 10 kW, con una frecuencia que varía, por ejemplo, de 17 a 200 kHz. Comprende una carcasa de capacidad, que puede estar paralela o en serie. Como ejemplo, un generador en serie ID Partner referencia IX3600 modelo PO8010 es conveniente para realizar el triturador según la invención.

En general, la cámara de trituración estacionaria 1 integra una pantalla magnética 23 dispuesta entre dicho inductor 21 y dicha varilla 11 del agitador 10, de forma que se obtenga el calentamiento hacia la mezcla inicial.

En efecto, puede ser que el agitador 10 o su varilla 11 estén fabricados de un material conductor de la electricidad y así, con el fin de evitar cualquier sobrecalentamiento del agitador 10, es preferible proteger el agitador 10, o al menos la parte de la varilla 11, que está rodeada por el inductor 21.

Esta pantalla magnética 23 tiene también la ventaja de dirigir el campo magnético emitido por la bobina 21 a un primer órgano de la mezcla 22, con el fin de que toda la potencia se concentre en el exterior del inductor y, en particular, no se dirija hacia la varilla 11. Por tanto, la zona de calentamiento está restringida a la periferia exterior de la varilla 11 y, particularmente, concentrada sobre el primer órgano de mezcla 22.

Este triturador que integra un dispositivo de calentamiento se describe particularmente en la solicitud FR 1854592.

Como se mencionó anteriormente, es posible combinar el primer y el segundo modo de realización. Así, según un tercer modo de realización, la temperatura de al menos 50° C e idealmente de 56° C, se consigue combinando un precalentamiento previo, según un primer modo de realización y un calentamiento interno del triturador según el segundo modo de realización.

Como ejemplo, el triturador tridimensional de microbolas en fase líquido que conviene para realizar el procedimiento según la invención puede corresponder a los trituradores comercializados por las empresas WAB, gama Dyno-Mill: Multi Lab, ECM y KD, NETZCH o incluso Alpine Hosokawa, por ejemplo, Agitated Media Mill AHM o a estos tipos de trituradores, en los que ha sido integrado un dispositivo de calentamiento como se describió con anterioridad.

El procedimiento de fabricación de la invención se describirá ahora más explícitamente en lo que sigue.

En particular, en lo que sigue se describe más en detalle el modo de realización que comprende la etapa previa (0) de preparación de composición de partida, aunque esta no sea limitativa de la invención. En efecto, como ya se ha mencionado con anterioridad, los reactivos de partida pueden ser introducidos directamente en el triturador 100.

Así, de forma ventajosa, la fabricación de solketal según la invención puede comprender (0) una etapa previa de preparación de la composición de partida. En efecto, generalmente es más fácil desde un punto de vista práctico preparar la composición de partida, que comprende los diferentes reactivos de partida, en las proporciones deseadas. Ocasionalmente, el catalizador según la invención puede ser añadido posteriormente al triturador tridimensional 100.

Por tanto, el glicerol es mezclado con acetona según una relación en moles (glicerol:acetona) inferior o igual a 0,8, preferentemente inferior o igual a 0,7.

Según la invención, una relación en moles (glicerol:acetona) inferior o igual a 0,8 comprende las siguientes relaciones, y todos los intervalos comprendidos entre estos valores: 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1, etc.

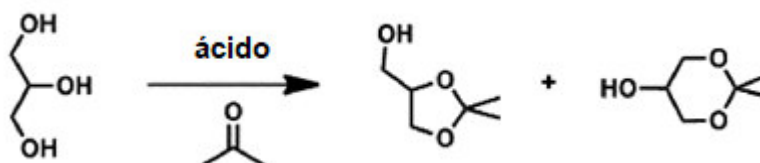
En particular, la relación en moles es también superior o igual a 0,1, preferentemente superior o igual a 0,2 y, normalmente, superior o igual a 0,3 como, por ejemplo, de aproximadamente 0,5.

Normalmente, la relación en moles (glicerol:acetona) es de aproximadamente 0,5. Contrariamente a los procedimientos de la técnica anterior, no es necesario tener un gran exceso de acetona con el fin de realizar la síntesis de solketal según la invención.

La composición de partida se prepara habitualmente mediante la mezcla de los reactivos de partida, a saber, al menos acetona y glicerol y, preferentemente, el catalizador, en un dispositivo apropiado, como un recipiente o un depósito provisto de un sistema de agitación (como un agitador magnético, palas de agitación, etc.). El dispositivo, así como el sistema de agitación, podrán estar adaptados por el experto en la técnica en función de la cantidad de solketal que se va a fabricar.

Como se indica con posterioridad, el glicerol y la acetona se mezclan con el fin de realizar la reacción siguiente:

[Quim. 4]



De forma conocida, la viscosidad del glicerol disminuye muy rápidamente con la temperatura, pero también con el contenido de agua. Esta es la razón por la que, preferentemente, el glicerol que sirve para el procedimiento de la invención es anhidro o tiene un contenido de agua, en peso con respecto al peso total del glicerol, desde 0 hasta 10%, preferentemente desde 0 hasta 5%.

Según la invención, el glicerol comprende una cantidad de agua desde 0 hasta 10%, incluidos los valores siguientes, o todos los intervalos entre estos valores: 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 o incluso 10%.

La viscosidad del glicerol, según las técnicas conocidas por un experto en la técnica, podrá ser tal que, por medio de un viscosímetro de elemento vibratorio, podrá ser medida antes de realizar el procedimiento según la invención y, en particular, la etapa de trituración (1).

El glicerol conveniente para la presente invención se encuentra en forma líquida. El glicerol con número CAS: 56-81-5, y comercializado, por ejemplo, por la empresa Mon-droguiste.com, con una pureza superior o igual a 99,5%, es conveniente para realizar el procedimiento de la invención.

La acetona conveniente para la presente invención se encuentra en forma de líquido. La acetona con número CAS: 67-64-1 y comercializada, por ejemplo, por la entidad Mon-droguiste.com, de pureza superior o igual a 99,5%, es conveniente para realizar el procedimiento de la invención.

Preferentemente, la acetona y el glicerol tienen una pureza elevada, en general superior o igual a 90%, en particular superior o igual a 95% y, normalmente, superior o igual a 90%, incluso superior o igual a 99,9%.

El catalizador conveniente para el procedimiento según la invención se escoge entre un ácido de Lewis duro (aceptor de doblete) que comprende, al menos, un metal de transición. En particular, el metal de transición se escoge entre hierro, aluminio, manganeso o cromo. Como ejemplo, el catalizador según la invención puede ser escogido entre: FeCl_3 como $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 , CrCl_3 , MnSO_4 o una de sus mezclas.

El catalizador representa, en peso, con respecto al peso total de la composición de partida compuesta por acetona, glicerol y catalizador, de 0,02% a 1%, preferentemente de 0,03% a 0,08% y, normalmente, de 0,03% a 0,05%, tal como 0,044%.

Una vez que se ha preparado la composición de partida, la misma se lleva al triturador tridimensional de microbolas 100 por medio, generalmente, de la bomba peristáltica de caudal regulable a través de la entrada 4. La bomba peristáltica permite continuar la mezcla de la composición de partida antes de la entrada en la cámara estacionaria 1. Además, como se indicó anteriormente, esta bomba permite introducir la composición de partida en la cámara 1 con un caudal de paso controlado.

Generalmente, la composición de partida es introducida a un caudal de paso de 5 a 130 l/h, preferentemente de 10 a 100 l/h y, normalmente de 10 a 90 l/h.

Según la invención, un "caudal de paso desde 5 hasta 130 l/h" comprende los valores siguientes y todos los intervalos entre estos valores 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 35; 40; 45; 50; 55; 60; 65; 70; 75; 80; 85; 90; 95; 100; 105; 110; 115; 120; 125; 130.

Una vez que la composición de partida es introducida en la cámara 1, comienza la etapa de trituración (1).

Bajo el efecto de la corriente creada bajo el caudal de paso, la composición de partida recorre la cámara estacionaria 1, desde la entrada 4 hasta la salida 5, estando siempre en movimiento por medio del agitador 10, que permite una combinación intensa de esta composición con las microbolas y, en su caso, con los discos 22; 26, los pernos 28, etc. a lo largo de la pared interna de la cámara 1.

La velocidad de rotación del agitador podrá variar, por ejemplo, de 10 a 150 pi radianes/s, preferentemente de 40 a 100 y, en particular, de 60 a 70 pi radianes/s y, en particular, de al menos 60 Pi/radianes/s, como 63 pi radianes/s.

Según la invención, una velocidad de rotación desde 100 hasta 150 pi radianes/s comprende los valores siguientes, y todos los intervalos entre estos valores: 10; 20; 30; 40; 50; 51; 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61,

62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100; 110; 120; 130; 140; 150. El tiempo de residencia de la suspensión de partida es inferior o igual a 15 min.

5 Según la invención, un tiempo de residencia inferior o igual a 15 minutos comprende los valores siguientes, y todos los intervalos entre estos valores: 15 min; 10 min; 11 min; 10 min; 9 min; 8 min; 7 min; 6 min; 5 min; 4 min; 3 min; 2 min; 1 min; 55 segundos; 50 segundos; 45 segundos; 40 segundos; 35 segundos; 30 segundos; 25 segundos; 20 segundos; 15 segundos; 10 segundos; 5 segundos, etc.

10 Preferentemente, el tiempo de residencia en el triturador es inferior o igual a 10 minutos y, especialmente, desde 30 segundos hasta 8 minutos y, en particular, de 50 segundos a 5 minutos.

En efecto, es inherente al volumen y al caudal de paso. Por ejemplo, si el volumen total aparente de las bolas es de 270 cm³ (bolas con una densidad aparente de 3,7 g/cm³) y el caudal de introducción de la suspensión es de 45 l/h, es decir, 12,45 cm³/s, entonces el tiempo de residencia de la suspensión en la cámara 1 se estima que es de aproximadamente 22 segundos. En consecuencia, el tiempo de residencia puede ser ventajosamente regulado, por ejemplo, controlando la densidad aparente de las microbolas, así como el caudal de paso.

Se entiende por "volumen aparente" el volumen de las microbolas, que incluye el aire intersticial entre las bolas. La densidad aparente es la relación entre el peso de las microbolas y el volumen aparente.

Preferentemente, el volumen aparente de las microbolas va de 250 ml a 450 ml, preferentemente de 300 ml a 400 ml y, normalmente, es de 330 ml a 360 ml. Este volumen aparente de las microbolas es conveniente, por ejemplo, para un triturador tridimensional que comprende una cámara estacionaria de 1 a 500 ml.

Además, adaptando el tamaño de las microbolas y el caudal de paso, puede ser mejorada la síntesis de solketal.

Preferentemente, la presión durante la etapa de trituración (1) va desde 0,05 hasta 20 MPa, preferentemente de 0,08 a 0,5 MPa y, normalmente, es de aproximadamente 0,1 MPa.

La etapa de trituración puede ser realizada en modo continuo o en modo discontinuo en uno o en varios pasos (modo pendular o en recirculación). Cuando se realiza en modo discontinuo, el número de pasos de la composición de partida puede ser de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5 (a saber, después de un primer paso, se recupera la composición final a la salida 6 y se vuelve a introducir, gracias a la bomba en la cámara 1 a través de la entrada 4, para permitir un segundo paso). En particular, el número de pasos de la suspensión de partida es de 1.

En efecto, los inventores han resaltado que un solo y único paso en el triturador de microbolas, a pesar de un tiempo de residencia muy corto, permitía obtener en la salida 5 una composición final que comprende mayoritariamente solketal.

Por tanto, esta etapa de trituración se realiza, preferentemente, en modo continuo.

Ventajosamente, esta etapa de trituración se desarrolla a una temperatura superior o igual a 50° C, a saber, lo más frecuentemente a una temperatura superior o igual a 56° C, que es la temperatura de síntesis de solketal, y esto con el fin de obtener un mejor rendimiento.

Una vez que se realiza la etapa de trituración (1), la composición final es recuperada a la salida 5 del triturador 100. Esta composición final puede comprender restos de los reactivos de partida que no han reaccionado, por ejemplo, el catalizador o incluso un subproducto, el 1,3-O-isopropilideno-glicerol, si la temperatura de la reacción o las concentraciones de los reactivos de partida no estaban en los intervalos ideales de reacción.

El procedimiento según la invención permite obtener un rendimiento de solketal superior o igual a 80%, preferentemente superior o igual 85% y, en particular, superior o igual a 90%.

En general, el procedimiento según la invención permite obtener un rendimiento de solketal superior o igual a 99% (condiciones experimentales optimizadas).

De forma conocida, el solketal podrá ser separado del medio de reacción (de las reacciones de partida y/o de la composición de partida, incluso del o de los subproductos formados) mediante métodos bien conocidos por un experto en la técnica. Estos métodos pueden ser, por ejemplo, mediante extracción, mediante evaporación del disolvente (acetona) o incluso mediante destilación.

El solketal podrá ser adicionalmente purificado, si es necesario, mediante las técnicas también bastante conocidas por un experto en la técnica, como mediante destilación o por cromatografía sobre una columna de gel de sílice, o incluso mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC).

Ejemplos

La descripción de los ensayos que siguen se proporciona a modo de ejemplo puramente ilustrativo y no limitativo.

Materias primas

Para los ensayos las materias primas de partida son:

Glicerol (Fluorochem, Hadfield, UK) Lote FCB019493

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluorochem, Hadfield, UK) Lote FCB048596

Acetona > 99% (Sigma-Aldrich, Steinheim, Allemagne), Lote nº STBJ2303

Triturador según la invención

Los ensayos se llevaron a cabo en un triturador tridimensional de microbolas Dynomill ECM AP-05 de la entidad Willy A. Bachofen AG (WAB), que contiene 1,235 kg de microbolas y que estaba adaptado de forma que incluya un dispositivo de calentamiento 20 según la invención, como se representa en la figura 1. A saber, el triturador comprende un dispositivo de calentamiento colocado a la entrada de cámara estacionaria, y el primer órgano de mezcla actúa como suscepto (patente FR 1854592).

En particular, el dispositivo de calentamiento tiene las características siguientes:

[Tabla 2]

Elementos	Características
Generador	Generador de potencia de 10kW con una frecuencia que varía de 17 a 200 kHz/generador en serie IDPartner referencia IX3600 modelo PO8010.
Inductor	Hilos de Litz de hebras múltiples y resinas para ser desmontables. Cable de IDPartner de 300 hebras Litz Cu 9,425 mm ² 6 x 50 x 0,2mm.
Susceptor	Órgano de mezcla como se describe en el documento US 5.597.126 (fig.4) de acero inoxidable Phyterm® 260 equivalente a Inox férrico Kara de ArcelorMittal tonalidad K44.
Pantalla magnética	Torre cilíndrica de Fluxtrol®
Medio de transporte de la corriente	La varilla 11 fue modificada para integrar el transporte de corriente coaxial de 3 mm ² de cobre. Este cable coaxial modifica el centro de gravedad de la varilla; así está equilibrado compensando la inserción respecto a wolframio.
Termopares	De tipo K a la entrada y la salida de la cámara de trituración
Contacto	Contacto rotatorio de cobre

Las microbolas son de óxido de circonio y tienen un diámetro de 0,5 mm. Las características de las microbolas utilizadas para los ensayos se resumen en la tabla 3 siguiente:

[Tabla 3]

Bolas	0,45/0,55 mm
Composición (% en peso)	93% ZrO ₂ 5% Y ₂ O ₃ 2% otros
Densidad específica	6,0 g/cm ³
Densidad aparente	3,7 kg/l
Dureza Vickers	1250 HV1

Las microbolas de 5 mm son comercializadas, en particular, con la denominación de marca Zirmil® Y Ceramic Beadspar de la entidad Saint-Gobain.

La cámara de trituración del triturador tiene una capacidad de 514 ml y está rellena, en volumen, con respecto a su volumen total y en función de los ensayos, de 167 o 334 ml de microbolas descritas con anterioridad.

- 5 En funcionamiento, las microbolas se ponen en agitación por medio de un agitador a una velocidad de rotación que puede variar, según los ejemplos, de 6 a 8 m/s. El agitador comprende además dichos mezcladores hechos de cromo.

Procedimiento general de realización según la invención (tercer modo de realización)

10

Preparación de la composición de partida con precalentamiento:

- 15 Una mezcla de glicerol (425,0 g, 4,62 ml), catalizador y acetona (5,54 mol; 6,93 mol; 9,24 mol o 13,86 mol) se agita mecánicamente y de forma vigorosa a 25° C, 40° C o 56° C en un matraz de tres bocas con fondo redondeado de un litro, equipado con un condensador (las condiciones experimentales se ilustran en la Tabla 4). En particular, la composición de partida del ejemplo 10 de la tabla 4 se precalienta a 40° C y la del ejemplo 14 a 25° C, mientras que las composiciones de los otros ejemplos se precalientan a 56° C.

Introducción en el triturador tridimensional:

20

El medio de reacción se bombea a través de una bomba peristáltica a un caudal de 14 l/h o de 42 l/h y el flujo se introduce en el triturador tridimensional Dynomill ECM AP-05 anteriormente descrito, previamente calentado o no, según los ejemplos realizados. En particular, el dispositivo de calentamiento 20 no es accionado para el ejemplo 14, o se permite calentar a una temperatura de 40° C para el ejemplo 10 y a una temperatura de 56° C para los otros ejemplos de la Tabla 4.

25

Después de un cierto tiempo de residencia en el triturador, el medio de reacción se analizó como se describe con posterioridad.

- 30 Análisis de las muestras

- Los análisis de las moléculas procedentes de la reacción fueron sometidos a cromatografía en fase gaseosa con un cromatógrafo de marca Hewlett Packard (14009 Arcade, New York, Estados Unidos). La cadena está compuesta por un sistema de inyección manual equipado con un septo (SPI), una columna Supelco 2-8047-U, columna capilar (15 m x 0,25 mm d.i. y 0,25 µm de grosores de película Alltech Part No.31163-01), un horno, un detector de ionización de llama (FID, 70 eV, 300 µA, y 250 °C) y un sistema de adquisición.

35

Preparación de la muestra

- 40 Para cada muestra, se mezclan el medio de reacción (50 µl) y una solución de n-decano-acetona (0,009 M en acetona).

Calibración

- 45 La valoración se efectúa inyectando varias soluciones que contienen solketal a una concentración variable ($3,65 \times 10^{-4}$ M - $4,5625 \times 10^{-5}$ M) y la solución de n-decano (0,009 M en acetona)-acetona a una concentración fija

- El solketal (50 µl) y una solución de n-decano-acetona (1:1, v/v) se mezclan y suponen una concentración de solketal de $3,65 \times 10^{-4}$ M y una concentración de n-decano de 0,009 M. Una fracción de esta mezcla (50 µl) se diluye por medio de una solución de n-decano-acetona (50 µl, 1:1, v/v) y representa una concentración de solketal de $1,825 \times 10^{-4}$ M y una concentración de n-decano de 0,009 M. Una fracción de esta mezcla (50 µl) se diluye por medio de una solución de n-decano-acetona (50 µl, 1:1, v/v) y representa una concentración de solketal de $9,125 \times 10^{-5}$ y una concentración de n-decano de 0,009 M. Una fracción de esta mezcla (50 µl) se diluye por medio de una solución de n-decano-acetona (50 µl, 1:1, v/v) y representa una concentración de solketal de $4,5625 \times 10^{-5}$ M y una concentración de n-decano de 0,009 M.

50

55

Análisis de las muestras

- El gas portador utilizado es hidrógeno a un caudal de 1 ml.min⁻¹. Las muestras (2 µl) se inyectan manualmente con un inyector equipado con un septo (SPI). La temperatura del inyector se ajusta a 250° C con una temperatura del horno de 70° C durante 1 min y un ascenso de la temperatura de 20° C. min⁻¹, hasta una temperatura de 250° C durante 10 min.

60

- El análisis cualitativo de los compuestos se realizó mediante una comparación de los tiempos de retención con patrones puros (acetona, n-decano, solketal, glicerol). El tiempo de retención de la acetona es de 0,417 min y el tiempo de retención del n-decano, el solketal y el glicerol son, respectivamente 1,33 min, 2,36 min y 3,61 min. El

65

análisis cualitativo de los compuestos se realizó basándose en la curva de calibración.

Condiciones de reacción utilizadas y resultados

5

[Tabla 4]

Nº	Catalizador	T (° C)	Conc. Cat. (mmol)	Vol. Total aparente de las bolas (ml)	Acetona (mol)	Tiempo de residencia (min)	Velocidad de agitación (m/s)*	Caudal (l/h)	Rendimiento %
1	FeCl ₃	56	1,57	334	13,86	3,4	8	14	99
2	FeCl ₃	56	1,57	334	13,86	1,8	8	14	99
3	FeCl ₃	56	1,57	334	9,24	2,37	8	14	99
4	FeCl ₃	56	1,57	334	6,93	1,3	8	14	84
5	FeCl ₃	56	0,785	334	9,24	2,37	8	14	84
6	AlCl ₃	56	1,57	334	9,24	2,37	8	14	99
7	MnSO ₄	56	1,57	334	9,24	2,37	8	14	99
8	CrCl ₃	56	1,57	334	9,24	2,37	8	14	99
9	FeCl ₃	56	1,57	334	5,54	1,3	8	14	46
10	FeCl ₃	40	1,57	334	9,24	1,37	8	14	67
11	FeCl ₃	56	1,57	167	9,24	3,19	8	14	60
12	FeCl ₃	56	1,57	334	9,24	2,37	6	14	75
13	FeCl ₃	56	1,57	334	9,24	1,85	8	42	68
14	FeCl ₃	25	1,57	334	9,24	44,48	8	14	11
15	H ₂ SO ₄	56	1,57	334	9,24	2,37	8	14	5
16	H ₂ SO ₄	56	187 (% P)	334	9,24	2,37	8	14	25
17	HCl (1 M)	56	1,57	334	9,24	2,37	8	14	3
18	FeCl ₂	56	1,57	334	9,24	2,37	8	14	40
19	CuCl ₂	56	1,57	334	9,24	2,37	8	14	<5
20	CuCl	56	1,57	334	9,24	2,37	8	14	<5
21	CuSO ₄	56	1,57	334	9,24	2,37	8	14	<5
22	Betaina. HCl	56	1,57	334	9,24	2,37	8	14	50
23	HCl (37 %)	56	1,57	334	9,24	2,37	8	14	56
24	Ácido p-tolueno sulfónico	56	1,57	334	9,24	2,37	8	14	72
25	Ácido fórmico	56	1,57	334	9,24	2,37	8	14	5

- 5 * la velocidad de agitación del agitador corresponde en este caso a la velocidad periférica del agitador (velocidad lineal en m/s). para el triturador de tipo AP 05, en el que el diámetro del agitador es de 6,5 cm, la velocidad periférica del agitador de 8 m/s corresponde a 2400 rpm. La velocidad periférica corresponde a la velocidad de rotación multiplicada por la circunferencia del disco agitador. Como se menciona con posterioridad, la velocidad de agitación optimizada dependerá del tipo de triturador utilizado (triturador de laboratorio, como es el caso para los ejemplos, o triturador industrial).
- 10

Como se puede comprobar, el procedimiento según la invención permite obtener un rendimiento muy elevado en función, en particular de las condiciones experimentales (elección del catalizador de forma no arbitraria, temperatura ventajosamente de 56° C, volumen de las microbolas, concentración de acetona, etc.).

5 El ejemplo 13 muestra, por ejemplo, que un tiempo de residencia inferior a 2 min (1,85 min) con un caudal de 42 l/h no permite tener un rendimiento de solketal de 99% (sino de 68%), mientras que el ejemplo 2 muestra que un tiempo de residencia de 1,8 min con un caudal de 14 l/h y una cantidad más considerable de acetona (13,86 moles frente a 9,24 moles para el ejemplo 11) permite obtener un rendimiento de 99%.

10 De forma general, se comprobó por los inventores que cuanto mayor es el tiempo de residencia en el interior de la cámara estacionaria del triturador, mejor es el rendimiento.

Parece también que la elección del catalizador es importante y que un catalizador ácido duro de Lewis que comprende, al menos, un metal de transición como FeCl₃, AlCl₃, CrCl₃ o MnSO₄, o una de sus mezclas, permite
15 obtener muy buenos rendimientos, contrariamente a los otros catalizadores ensayados.

También, la Fig. 3 y la Fig. 4, correspondientes al ejemplo 3, muestran que al cabo de un tiempo de residencia de 1 min (Fig. 3), el procedimiento según la invención permite la síntesis de solketal (tiempo de retención de 2,3 56 min, pero que permanece igualmente en la composición final del glicerol (tiempo de retención de 3,607 min);
20 mientras que con un tiempo de residencia de 2,37 minutos (Fig. 4) no se observa ya el pico correspondiente al glicerol. Por tanto, la reacción es total y permite obtener solketal.

De forma evidente, los parámetros del procedimiento (concentración de los reactivos de partida, caudal de paso, etc.) pueden ser optimizados con el fin de obtener una síntesis de solketal de forma continua, a saber, en un solo
25 paso. Por ejemplo, el empleo de una caudal de paso más bajo permite aumentar, por ejemplo, el tiempo de residencia de los reactivos de partida/composición de partida en la cámara de trituración y, por tanto, permite aumentar el rendimiento de solketal en un solo paso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de solketal ((2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol), que comprende, al menos, una de las etapas siguientes:

(1) la trituración de los reactivos siguientes, comprendiendo dichos reactivos de partida al menos: glicerol, un catalizador escogido entre un ácido de Lewis duro que comprende, al menos, un metal de transición y acetona, siendo la relación en moles de (glicerol):(acetona) inferior o igual a 0,8, a una temperatura ambiente superior o igual a 50° C, en un triturador tridimensional de microbolas en fase líquida durante un tiempo de residencia inferior o igual 15 minutos;

(2) la recuperación a la salida del triturador de una composición final que comprende solketal y, en su caso, uno o los subproductos correspondientes al (o a los) reactivo(s) de partida que no ha(n) reaccionado y/o al 1,3-O-isopropilidenoglicerol, y

(3) opcionalmente, la separación del solketal del o de dichos subproductos.

2. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1, en el que la temperatura durante la etapa de trituración (1) es superior o igual a 56° C.

3. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1 o 2, en el que el tiempo de residencia durante la etapa de trituración (1) es inferior o igual a 10 minutos, preferentemente inferior o igual a 5 minutos.

4. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa previa (0) en la que los reactivos de partida que son, al menos, el glicerol y la acetona y, preferentemente, el catalizador de ácido de Lewis, son previamente mezclados para formar una composición de partida.

5. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 4, en el que durante la etapa previa (0), la composición de partida es previamente calentada a una temperatura superior o igual a 50° C, preferentemente superior o igual a 56° C, de forma que la temperatura durante la etapa de trituración (1) sea superior o igual a 50° C, preferentemente superior o igual a 56° C.

6. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que durante la etapa de trituración (1), los reactivos de partida son calentados en el interior del triturador tridimensional de microbolas, que comprende un dispositivo de calentamiento, preferentemente un dispositivo de calentamiento por inducción.

7. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión durante la etapa de trituración (1) es de 0,05 a 20 MPa, preferentemente de 0,08 a 0,5 MPa y es normalmente de aproximadamente 0,1 MPa.

8. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de ácido de Lewis duro, que comprende, al menos, un metal de transición, se escoge entre: FeCl₃, AlCl₃, CrCl₃, MnSO₄ o una de sus mezclas.

9. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el glicerol es anhidro o tiene un contenido de agua, en peso, con respecto al peso total de glicerol, de 0 a 10%, preferentemente de 0 a 5%.

10. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las microbolas son de forma esférica y tienen un diámetro medio de 0,05 mm a 4 mm, preferentemente de 0,2 a 3 mm, en particular de 0,3 a 2 mm y, normalmente, de aproximadamente 0,5 a 1 mm.

11. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las microbolas tienen una dureza de Vickers medida según la norma EN ISO 6507-1 superior o igual a 900 HV1, preferentemente de 900 HV1 a 1600 HV1, normalmente de 1000 a 1400 HV1.

12. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las microbolas tienen una densidad real de 2 a 15 g/cm³.

13. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el triturador tridimensional de microbolas comprende al menos:

- una cámara de trituración estacionaria, de forma generalmente cilíndrica, que se extiende según un eje longitudinal XX, estando dicha cámara rellena al menos, en parte, con dichas microbolas y que comprende: en un primer extremo, al menos una entrada que sirve para introducir dichos reactivos de partida y, en un segundo

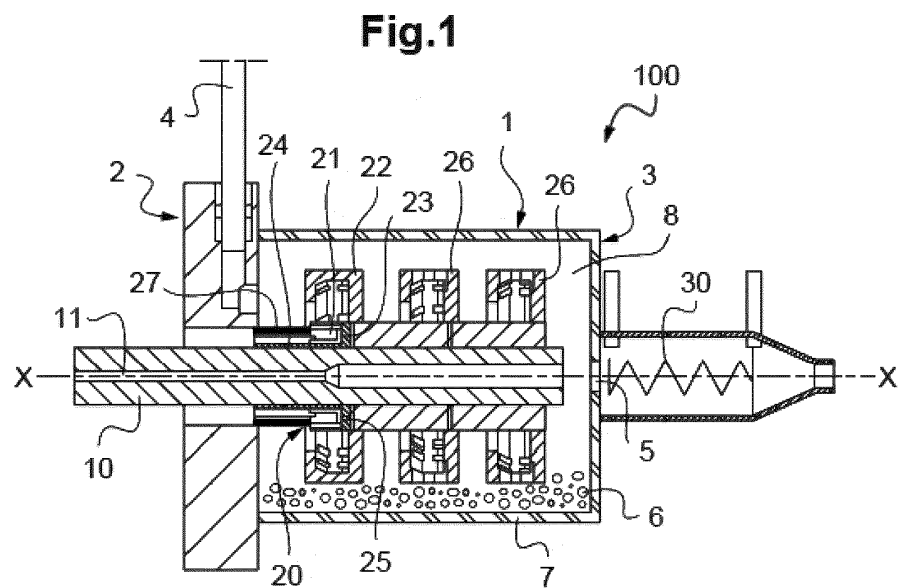
extremo, una salida que comprende un medio de separación adecuado para vaciar solamente dicha composición final formada en dicha cámara; y

- 5 - un agitador, dispuesto en la cámara de trituración estacionaria que se presenta en forma de una varilla alargada según el eje longitudinal XX, siendo adecuado dicho agitador para poner en movimiento el conjunto de microbolas/reactivos de partida.

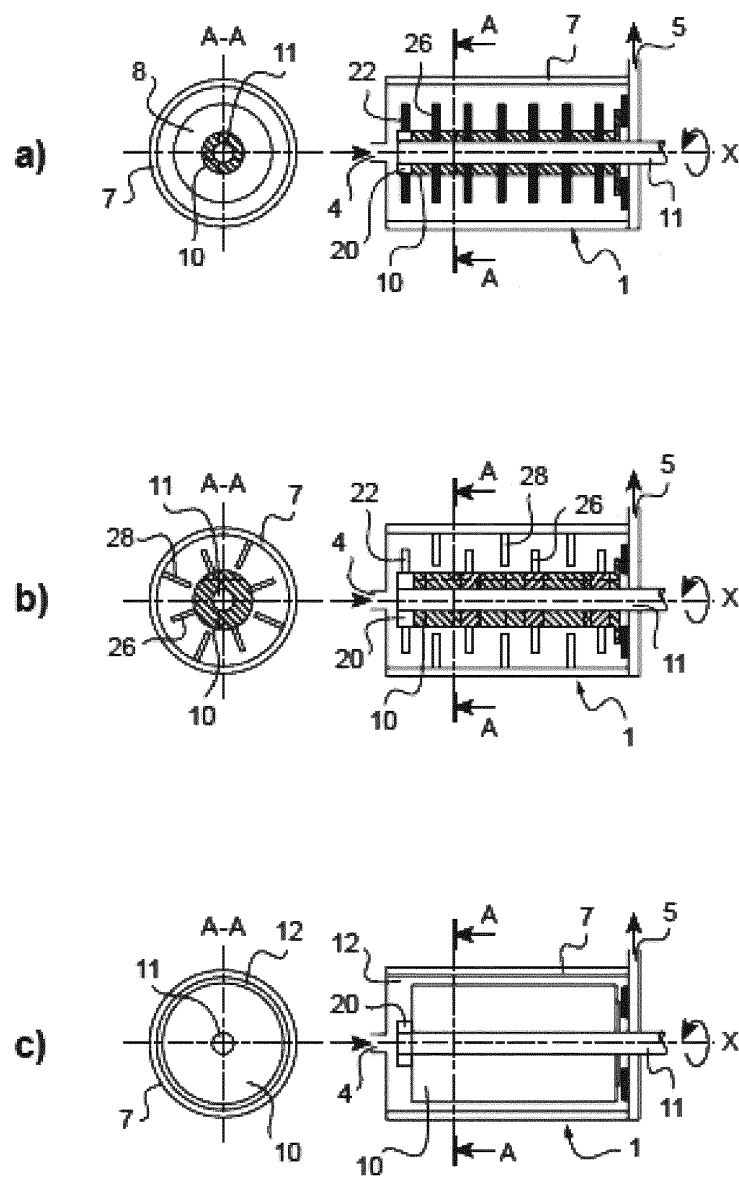
10 14. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 13, en el que las microbolas representan en volumen, con respecto al volumen total de la cámara estacionaria, de 50 a 85%, preferentemente de 55 % a 70%.

15. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el triturador funciona de forma continua.

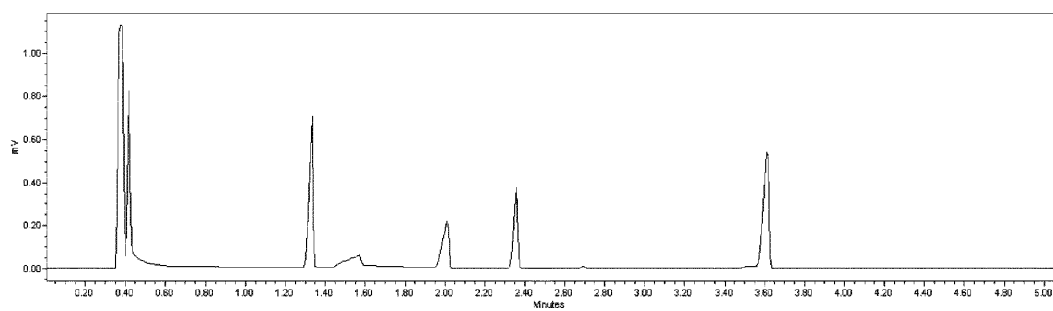
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

