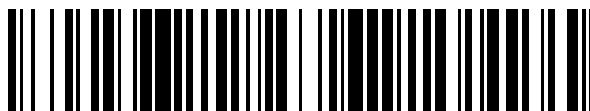


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 688**

51 Int. Cl.:

C07C 29/60 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

B01J 29/14 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2008 PCT/JP2008/056766**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2008 WO08129933**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2008 E 08739872 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2138478**

54 Título: **Procedimiento para producir productos de hidrogenólisis de alcoholes polihídricos**

30 Prioridad:

17.04.2007 JP 2007108500

21.01.2008 JP 2008010677

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

17.02.2020

73 Titular/es:

KAO CORPORATION (100.0%)

**14-10, Nihonbashi-Kayabacho, 1-chome Chuo-ku
Tokyo 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

SUZUKI, NOBUYOSHI;

TAMURA, MASAZUMI;

YOSHIKAWA, YOHEI;

MIMURA, TAKU y

TAKAHASHI, MASAKATSU

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 742 688 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 para producir productos de hidrogenólisis de alcoholes polihídricos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir productos de hidrogenólisis a partir de glicerol con una buena selectividad y un alto rendimiento así como al uso de un catalizador como catalizador de hidrogenólisis para glicerol.

10 Antecedentes de la invención

La hidrogenólisis de alcoholes polihídricos obtenidos del mundo natural usando un catalizador para convertir los alcoholes polihídricos en otros compuestos es una técnica importante desde el punto de vista de utilización efectiva de materiales o sustancias.

Por otro lado, la cantidad de glicerol producido que se usa como alcohol polihídrico en alimentación o aplicaciones médicas ha aumentado año tras año. Una de las razones de esto es la propagación de combustibles de biodiésel que han prevalecido recientemente debido al suministro incierto de combustibles fósiles o a los problemas del calentamiento global. El glicerol se produce en el transcurso del procedimiento para la producción de los combustibles de biodiésel a partir de materias primas vegetales. Sin embargo, se ha producido un excesivo suministro de glicerol debido a las aplicaciones actualmente limitadas del mismo. Por tanto, se ha exigido la utilización efectiva del glicerol. Como solución, se ha observado en todo el mundo la reacción catalítica del glicerol en alcoholes C3.

Los alcoholes C3 son útiles como diversos materiales industriales, etc. Entre los alcoholes C3, existen 1,3-propanodiol y 1,2-propanodiol como dioles. El 1,3-propanodiol se ha observado como material de partida de poliésteres y poliuretanos, etc.

Por otro lado, el 1,2-propanodiol se ha usado, por ejemplo, para la producción de resinas de poliéster, pinturas, resinas alquídicas, diversos plastificantes, líquidos anticongelantes, aceites de frenos, etc., y además son útiles para la producción de agentes humectantes para alimentos, agentes potenciadores de la viscosidad para zumos de frutas, suavizantes de celofán para alimentos, cosméticos, fármacos, etc.

Hasta ahora, se han conocido y propuesto diversos métodos para producir 1,2-propanodiol (a continuación en el presente documento denominado de manera ocasional simplemente "1,2-PD") mediante hidrogenólisis de glicerol.

Por ejemplo, como la hidrogenólisis que usa un catalizador, se conoce (1) el método que usa un catalizador de Ni-Re/C (por ejemplo, véase el documento de patente 1), (2) el método que usa un catalizador de Ru/C (por ejemplo, véase el documento de patente 2), (3) el método que usa un catalizador de Cu-Zn/Al₂O₃ (por ejemplo, véase el documento de patente 3), (4) el método que usa un catalizador de Cu-ZnO (por ejemplo, véase el documento de patente 4) y (5) el método que usa un catalizador de Cu-Cr (por ejemplo, véase el documento no de patente 1).

Sin embargo, estos métodos aún no son satisfactorios debido a la baja tasa de conversión de glicerol, la baja selectividad para 1,2-PD, etc.

Además, existen métodos convencionalmente desconocidos que usan un catalizador que contiene un componente de cobre, un componente de hierro y un componente de aluminio o un catalizador que contiene un componente de cobre y un componente de silicio como un catalizador para la hidrogenólisis de glicerol.

El documento WO 97/00841 A1 se refiere a un método para producir un alcohol que incluye las etapas de alimentar de manera continua los materiales de partida de un alcohol, y llevar a cabo la reacción de reducción catalítica de los materiales de partida en presencia de un catalizador de hidrogenación. En este método, los materiales de partida de un alcohol y un gas de hidrógeno se alimentan en un estado gaseoso o una mezcla de estados líquido y gaseoso en un reactor de reducción, y la reacción de reducción catalítica de los materiales de partida se lleva a cabo en condiciones de temperatura, condiciones de presión y condiciones de una razón molar de hidrógeno ((moléculas de hidrógeno)/(grupos acilo en los materiales de partida)) suficiente para dar una razón de evaporación de los materiales de partida de desde el 20 hasta el 80% en peso.

El documento WO 2007/010299 A1 se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de glicerol en el que una alimentación que comprende glicerol se pone en contacto con una corriente de un gas que contiene hidrógeno y se somete a hidrogenación en la fase de vapor en presencia de un catalizador a una temperatura de desde aproximadamente 160°C hasta aproximadamente 260°C, una presión de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 30 bar, una razón de hidrógeno con respecto a glicerol de desde 400:1 hasta aproximadamente 600:1 y un tiempo de residencia de desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 2,5 hr⁻¹.

Documento de patente 1: panfleto PCT WO 03/035582

Documento de patente 2: EP 523014A

5 Documento de patente 3: EP 523015A

Documento de patente 4: DP 4302464A

Documento no de patente 1: Applied Catalysis A: General, 281, 225, (2005)

10

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir productos de hidrogenólisis de glicerol con una buena selectividad y un alto rendimiento, así como el uso de un catalizador como catalizador de hidrogenólisis para glicerol.

15

Los presentes inventores han encontrado que la tarea técnica anterior puede conseguirse usando un catalizador (A) que contiene un componente de cobre, un componente de hierro y un componente de aluminio, como catalizador para la hidrogenólisis de glicerol.

20

Por tanto, la presente invención se refiere a los siguientes aspectos de (1) a (3)

(1) Un procedimiento para producir un producto de hidrogenólisis de glicerol que incluye la etapa de hacer reaccionar el glicerol con hidrógeno en presencia de un catalizador que contiene un componente de cobre, en el que el catalizador es un catalizador (A) que contiene el componente de cobre, un componente de hierro y un componente de aluminio, y en el que la razón entre el contenido del componente de cobre, el componente de hierro y el componente de aluminio en el catalizador (A) (componente de cobre/componente de hierro/componente de aluminio) es de 1/[de 0,02 a 2,5]/[de 0,5 a 5,0] en cuanto a una razón atómica entre los respectivos elementos metálicos; y

25

30

(2) un catalizador de hidrogenólisis para alcoholes polihídricos que incluye un componente de cobre, un componente de hierro y un componente de aluminio en el que la razón entre el contenido del componente de cobre, el componente de hierro y el componente de aluminio en el catalizador (A) (componente de cobre/componente de hierro/componente de aluminio) es de 1/[de 0,02 a 2,5]/[de 0,5 a 5,0] en cuanto a una razón atómica entre los respectivos elementos metálicos.

35

(3) El uso de un catalizador que comprende un componente de cobre, un componente de hierro y un componente de aluminio, en el que la razón entre el contenido del componente de cobre, el componente de hierro y el componente de aluminio en el catalizador (componente de cobre/componente de hierro/componente de aluminio) es de 1/[de 0,02 a 2,5]/[de 0,5 a 5,0] en cuanto a una razón atómica entre los respectivos elementos metálicos como un catalizador de hidrogenólisis para glicerol.

40

Efecto de la invención

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir un producto de hidrogenólisis de glicerol, en particular, para producir 1,2-PD a partir de glicerol, usando un catalizador (A) que contiene un componente de cobre, un componente de hierro y un componente de aluminio con una buena selectividad y un alto rendimiento; y el uso de un catalizador como catalizador de hidrogenólisis para glicerol. Además, este catalizador es capaz de recuperarse y reutilizarse.

45

50

Descripción detallada de la invención

En el procedimiento para producir un producto de hidrogenólisis de glicerol según la presente invención, el glicerol y el hidrógeno se calientan en presencia de un catalizador de hidrogenólisis para hidrogenar el glicerol.

55

El producto de hidrogenólisis de glicerol usado en el presente documento significa un compuesto de este tipo obtenido haciendo reaccionar el glicerol con hidrógeno para descomponer los grupos hidroxilo del mismo hasta el punto de que al menos uno de los grupos hidroxilo permanezca en un estado no descompuesto. Por ejemplo, el producto de hidrogenólisis de glicerol (número grupos de hidroxilo en la molécula: 3) incluye dioles C3 (número grupos de hidroxilo en la molécula: 2) y monooles C3 (número grupos de hidroxilo en la molécula: 1).

60

El catalizador de hidrogenólisis usado en la presente invención es el catalizador (A) que contiene un componente de cobre, un componente de hierro y un componente de aluminio.

En el catalizador (A) que contiene un componente de cobre, un componente de hierro y un componente de aluminio, la razón entre el contenido del componente de cobre, el componente de hierro y el componente de aluminio en el

65

catalizador (A) (componente de cobre/componente de hierro/componente de aluminio) es de 1/[de 0,02 a 2,5]/[de 0,5 a 5,0] y preferiblemente de 1/[de 0,4 a 2,5]/[de 1,0 a 4,0] en cuanto a una razón atómica entre los respectivos elementos metálicos, desde el punto de vista de una buena actividad catalítica (tal como tasa de conversión del glicerol y selectividad para el producto de hidrogenólisis).

5 El método para producir los catalizadores no está limitado particularmente. Los catalizadores pueden producirse mediante métodos convencionalmente conocidos, por ejemplo, un método de precipitación, un método de alcóxido, etc.

10 Las cantidades de estos catalizadores usados son respectivamente desde 0,01 hasta 30 partes por masa, preferiblemente desde 0,1 hasta 20 partes por masa y más preferiblemente desde 0,3 hasta 15 partes por masa en base a 100 partes por masa del glicerol de partida.

Producción de catalizador (A) que contiene componente de cobre, componente de hierro y componente de aluminio

15 El catalizador (A) que contiene el componente de cobre, el componente de hierro y el componente de aluminio puede producirse, por ejemplo, mediante el siguiente método de precipitación.

20 En primer lugar, se prepara una disolución acuosa que contiene un compuesto de cobre soluble en agua, un compuesto de hierro soluble en agua y un compuesto de aluminio soluble en agua como una fuente de cobre, una fuente de hierro y una fuente de aluminio, respectivamente.

25 A continuación, se añade en la disolución acuosa así preparada una disolución alcalina acuosa, por ejemplo, una disolución acuosa que contiene un hidróxido o carbonato de metales alcalinos, etc., precipitándose así hidróxidos de los respectivos metales. Después de someter a separación sólido-líquido la mezcla resultante, el precipitado así separado se lavó completamente con agua y luego se secó, y además se sometió a tratamiento de calcinación a una temperatura de desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 1200°C y preferiblemente desde 400 hasta 900°C.

30 Como resultado, se obtiene un catalizador en polvo compuesto de una mezcla de óxidos de los respectivos metales. Si se requiere, el catalizador en polvo obtenido además podría granularse mediante métodos convencionalmente conocidos para formar gránulos del mismo que tengan una tamaño de partícula promedio de desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 500 μm y preferiblemente desde 0,4 hasta 50 μm . Además, si se requiere, el catalizador así obtenido compuesto por óxidos de los respectivos metales podría soportarse sobre un portador apropiado tal como, por ejemplo, alúmina y sílice-alúmina.

40 El procedimiento para producir el producto de hidrogenólisis de glicerol según la presente invención se lleva a cabo preferiblemente sin usar ningún disolvente de reacción desde el punto de vista del procedimiento de producción facilitado. Sin embargo, la hidrogenólisis del glicerol podría realizarse en presencia de disolvente de reacción.

El disolvente de reacción es preferiblemente un disolvente protónico. Como disolvente de reacción, podría usarse, por ejemplo, al menos un disolvente seleccionado del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, n-butanol, isobutanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol y etilenglicol.

45 El disolvente de reacción se usa en una cantidad tal que el contenido de glicerol en la disolución resultante es preferiblemente del 1% en masa o más y más preferiblemente del 10% en masa o más.

50 En el procedimiento de la presente invención, un gas hidrógeno de partida podría usarse directamente o en forma de gas diluido preparado diluyendo hidrógeno con un gas inerte tal como nitrógeno, argón y helio.

Además, la reacción de hidrogenólisis podría llevarse a cabo usando aditivos distintos al disolvente de reacción tales como, por ejemplo, ácidos y bases. Sin embargo, desde el punto de vista del procedimiento de producción simplificado, la reacción de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente, en particular, sin usar ningún aditivo.

55 Las condiciones de reacción no están limitadas particularmente, y podrían determinarse de manera apropiada según los tipos de glicerol y catalizador usados en la reacción, etc. La presión de hidrógeno es preferiblemente de 30 MPa o menos, más preferiblemente desde 0,1 hasta 25 MPa y más preferiblemente desde 5 hasta 18 MPa tal como se mide a temperatura normal. La temperatura de reacción de 80°C o mayor es suficiente habitualmente para llevar a cabo la hidrogenólisis. Desde los puntos de vista de una buena tasa de conversión del glicerol mediante hidrogenólisis así como una buena selectividad para el producto de hidrogenólisis deseado, la temperatura de reacción está preferiblemente en el intervalo de desde 130 hasta 350°C, más preferiblemente desde 180 hasta 300°C y aún más preferiblemente desde 200 hasta 250°C.

65 La reacción de hidrogenólisis podría realizarse tanto mediante un método discontinuo como mediante un método continuo. El aparato de reacción no está limitado particularmente, y podrían usarse aparatos capaces de

presurizarse tales como un autoclave, aparatos de tipo flujo de lecho fijo, etc.

En el procedimiento para producir el producto de hidrogenólisis de glicerol según la presente invención, puede producirse 1,2-PD como producto de hidrogenólisis del mismo con una alta selectividad.

La presente invención también proporciona el uso de un catalizador como catalizador de hidrogenólisis para hidrogenar glicerol, que incluye usar un catalizador que contiene el componente de cobre, el componente de hierro y el componente de aluminio, o un catalizador que contiene el componente de cobre y el componente de silicio.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, el término “%” significa “% en masa” a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo 1

(Producción de catalizador basado en cobre/hierro/aluminio)

Se realizó el siguiente procedimiento para producir un catalizador basado en Cu/Fe/Al que tiene una razón atómica Cu/Fe/Al de 1/0,8/1,8.

Se cargó un reactor equipado con un condensador de reflujo con agua (300 g), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (48 g), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (46,8 g) e hidróxido de aluminio (12,8 g), y se calentó el contenido en el reactor hasta 96°C mientras se agitaba. Mientras se mantenía el interior del reactor a una temperatura de 95°C±2°C, se dejó en reposo el contenido en el reactor durante 1 h. A continuación, mientras se mantenía la misma temperatura, se hizo gotear una disolución preparada disolviendo Na_2CO_3 (44,8 g) en agua (150 g) en el reactor durante aproximadamente 80 min. Además, mientras se mantenía el interior del reactor a una temperatura de 95°C±2°C, se hicieron gotear una disolución preparada disolviendo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4,8 g) y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (46,8 g) en agua (109,2 g) y una disolución preparada disolviendo Na_2CO_3 (27,6 g) en agua (98,2 g) al mismo tiempo en el reactor. En este momento, se hizo gotear la primera disolución acuosa de las sales metálicas durante 60 min, mientras que la última disolución acuosa de la sustancia alcalina se hizo gotear durante 30 min. A continuación, se hizo gotear una disolución preparada disolviendo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (23,4 g) en agua (53,5 g) en el reactor durante 30 min, y luego se hizo gotear una disolución preparada disolviendo Na_2CO_3 (14,3 g) en agua (54,9 g) en el mismo durante 30 min. Además, se hizo gotear una disolución acuosa de NaOH al 10% en el reactor para ajustar un pH de la mezcla en el reactor a 10,5. Mientras se mantenía el pH de la mezcla en el reactor a 10,5, se envejeció la mezcla durante 1 h. Después de la terminación del envejecimiento, la mezcla de reacción obtenida se sometió a separación sólido-líquido. El precipitado resultante se lavó de manera repetida tres veces con agua en una cantidad de 450 ml para cada vez, y luego se secó a 100°C. Se pulverizó ligeramente el producto seco resultante, y luego se calcinó en aire a 750°C durante 1 h, obteniéndose así un catalizador tal como se desea.

Como resultado, se confirmó que el catalizador resultante tenía un diámetro medio de 11 μm . Mientras tanto, se midió el diámetro medio del catalizador usando un aparato de medición de distribución del tamaño de partícula de tipo láser de difracción/dispersión “LA-700” disponible de HORIBA, Ltd.

Se realizó la medición en un disolvente de etanol en tal condición que el tiempo de dispersión ultrasónico fue de 1 min y no se estableció ningún índice de refracción.

(Producción de producto de hidrogenólisis)

Se cargó un autoclave de hierro de 500 ml equipado con un agitador con 5,6 g del catalizador preparado anteriormente y 150 g de glicerol, y se reemplazó el interior del autoclave con hidrógeno. Después de eso, se introdujo hidrógeno en el autoclave hasta alcanzar 10 MPa, y luego se calentó el contenido en el autoclave y se hizo reaccionar entre sí a 230°C a una presión de desde 10 a 15 MPa durante 3 h.

Después de la terminación de la reacción, se sometió a filtración la disolución de reacción obtenida y luego se analizó mediante ^1H -RMN bajo las siguientes condiciones para realizar una determinación cuantitativa del producto de reacción. Además, se recogió el componente gaseoso resultante en una bolsa de gas y luego se analizó mediante cromatografía de gases bajo las siguientes condiciones para realizar una determinación cuantitativa del producto de reacción. Como resultado, se confirmó que la tasa de conversión de glicerol fue del 95% en moles y la selectividad para 1,2-PD fue del 98% en moles (rendimiento basado en glicerol: 93% en moles).

[^1H -RMN (para disolución)]

Aparato usado: aparato de RMN “Mercury 400” disponible de Varian Inc.; sustancia de patrón interno: trimetilsililpropionato de sodio

[Cromatografía de gases (para gas hidrocarbonado inferior)]

Columna: "Porapak Q"; 2,1 m x 3,2 mm ϕ ; malla de 80-100; detector: FID; temperatura de inyección: 200°C; temperatura del detector: 200°C; velocidad de flujo de He: 6 ml/min

[Cromatografía de gases (para gas CO, CO₂)]

Columna: "tamiz molecular 5A"; detector: FID (con un metanizador instalado entre la columna y el detector); temperatura de inyección: 80°C; temperatura del detector: 80°C; velocidad de flujo de He: 60 ml/min

Ejemplo 2

(Producción de producto de hidrogenólisis)

Se cargó un autoclave de hierro de 500 ml equipado con un agitador con el catalizador basado en cobre/hierro/aluminio usado en el ejemplo 1 y recuperado mediante filtración y 150 g de glicerol, y se reemplazó el interior del autoclave con hidrógeno. Después de eso, se introdujo hidrógeno en el autoclave hasta alcanzar 10 MPa, y luego se calentó el contenido en el autoclave y se hizo reaccionar entre sí a 230°C a una presión de desde 10 hasta 15 MPa durante 3 h. Como resultado, se confirmó que la tasa de conversión de glicerol fue del 91% en moles y la selectividad para 1,2-PD fue del 97% en moles (rendimiento basado en glicerol: 88% en moles).

Ejemplo 3 (ejemplo que no entra dentro del alcance de la invención tal como se reivindica)

(Producción de catalizador de cobre/sílice)

Se realizó el siguiente procedimiento para producir un catalizador de cobre/sílice (Cu/sílice) que tiene una razón atómica Cu/Si de 1/0,8.

Se cargó un reactor equipado con un condensador de reflujo con agua (350 g), carbonato de sodio (35 g) y sílice (SiO₂) ("Nip-Jel CX-600" disponible de NIPPON SILICA IND.; área superficial específica: 754 m²/g; 11 g). Mientras se agitaba el contenido en el reactor, se hizo gotear una disolución acuosa de nitrato de cobre preparada disolviendo nitrato de cobre trihidratado (57 g) en agua (320 g) en el reactor durante 1 h.

Después de eso, se calentó el contenido en el reactor hasta 90°C mientras se agitaba. Mientras se mantenía el interior del reactor a una temperatura de 90°C $\pm$ 2°C, se dejó en reposo el contenido en el reactor durante 1 h. Después de la terminación del envejecimiento, la mezcla de reacción obtenida se sometió a separación sólido-líquido. El precipitado resultante se lavó de manera repetida con agua en una cantidad de 1 l por cada vez hasta que se alcanzó una conductividad eléctrica del agua de lavado de 1 mS/m, y luego se secó a 120°C. Después de eso, el producto seco resultante se calcinó en aire a 400°C durante 3 h, obteniéndose así un catalizador de cobre/sílice (contenido de cobre: 50%). Como resultado, se confirmó que el catalizador resultante tenía un diámetro medio de 3,7 μ m, y el óxido de cobre contenido en el mismo tenía un tamaño de partículas primarias promedio de 11,2 nm.

Mientras tanto, se midió el diámetro medio usando un aparato de medición de distribución del tamaño de partícula "modelo: LA-920" disponible de HORIBA, Ltd. Se realizó la medición en agua como disolvente en tal condición que el tiempo de dispersión ultrasónico fue de 1 min y se estableció un índice de refracción relativo a 1,3.

Además, se determinó el tamaño de partículas primarias promedio tal como sigue. Es decir, se midieron los tamaños de partículas primarias usando un analizador de difracción de rayos X ("modelo: ULTRA X 18VB2-3" disponible de Rigaku Corporation.; fuente de rayos X: rayo de CuK α ; voltaje: 40 kV; corriente: 120 mA), y se calculó el tamaño de partículas primarias promedio a partir de los valores medidos usando un software de análisis "MDJ JADE versión 5".

(Producción de producto de hidrogenólisis)

Se cargó un autoclave de hierro de 500 ml equipado con un agitador con el catalizador de cobre/sílice preparado anteriormente (7,5 g) y glicerol (150 g), y se reemplazó el interior del autoclave con hidrógeno. Después de eso, se introdujo hidrógeno en el autoclave hasta alcanzar 10 MPa, y luego se calentó el contenido en el autoclave y se hizo reaccionar entre sí a 230°C a una presión de desde 10 hasta 15 MPa durante 3 h.

Como resultado, se confirmó que la tasa de conversión de glicerol fue del 99% en moles, la selectividad para 1,2-PD fue del 96% en moles y el rendimiento basado en glicerol fue del 95% en moles.

Ejemplo 4 (ejemplo que no entra dentro del alcance de la invención tal como se reivindica)

(Producción de catalizador de cobre/zeolita)

Se repitió el mismo procedimiento para la producción del catalizador tal como en el ejemplo 1 excepto que se

reemplazó la sílice (SiO_2) usada en el ejemplo 3 con zeolita de tipo Y ("ZEOLYST-CBV780" disponible de Zeolyst International Inc.; área superficial específica: $780 \text{ m}^2/\text{g}$; átomo de Si/átomo de Al = 40), produciéndose así un catalizador de cobre/zeolita (Cu/zeolita) (contenido de cobre: 50%). Como resultado, se confirmó que el catalizador resultante tenía un diámetro medio de $2,6 \mu\text{m}$, y el óxido de cobre contenido en el mismo tenía un tamaño de partículas primarias promedio de $11,2 \text{ nm}$.

(Producción de producto de hidrogenólisis)

Se realizó la reacción de hidrogenólisis de la misma manera que en el ejemplo 3 excepto que se usó el catalizador de cobre/zeolita preparado anteriormente. Como resultado, se confirmó que la tasa de conversión de glicerol fue del 91% en moles, la selectividad para 1,2-PD fue del 96% en moles y el rendimiento basado en glicerol fue del 87% en moles.

Ejemplo comparativo 1

(Producción de producto de hidrogenólisis)

Se realizó la reacción de hidrogenólisis de la misma manera que en el ejemplo 3 excepto que se usó un catalizador de cobre/cromo comercialmente disponible de NIKKI CHEMICAL Co., Ltd., que tenía una razón atómica Cu/Cr de 1/0,83. Como resultado, se confirmó que la tasa de conversión de glicerol fue del 87% en moles y la selectividad para 1,2-PD fue del 99% en moles (rendimiento basado en glicerol: 86% en moles).

Ejemplo comparativo 2

(Producción de producto de hidrogenólisis)

Se realizó la reacción de hidrogenólisis de la misma manera que en el ejemplo 3 excepto que se cargó el catalizador usado en el ejemplo comparativo 1 y recuperado mediante filtración en el autoclave de hierro de 500 ml equipado con un agitador, y se realizó la reacción durante 5 h. Como resultado, se confirmó que la tasa de conversión de glicerol fue del 70% en moles y la selectividad para 1,2-PD fue del 99% en moles (rendimiento basado en glicerol: 70% en moles).

Ejemplo comparativo 3

(Producción de catalizador de Cu-Zn/óxido de titanio)

Se cargó un reactor con nitrato de cobre (100 g) y nitrato de zinc (30 g), y se disolvió el contenido en el reactor en agua (2000 g) y luego se calentó mientras se agitaba. Además, se cargó el reactor con óxido de titanio (33 g) a 50°C , y luego se hizo gotear en el mismo una disolución acuosa de Na_2CO_3 al 10% (546 g) (que contiene Na_2CO_3 en una cantidad equimolar de las sales metálicas) durante 1 h. Después de envejecer la mezcla en el reactor durante 1 h, se filtró el precipitado resultante y se lavó con agua, se secó a 110°C durante 10 h, y luego se calcinó a 600°C durante 1 h. Como resultado, se confirmó que el óxido de metal obtenido compuesto por cobre-zinc/óxido de titanio tenía una razón atómica Cu/Zn de 4/1 y la cantidad de Cu-Zn soportada sobre óxido de titanio como portador fue del 50% en masa.

(Producción de producto de hidrogenólisis)

Se realizó la reacción de hidrogenólisis de la misma manera que en el ejemplo 3 excepto que se usó el catalizador preparado anteriormente. Como resultado, se confirmó que la tasa de conversión de glicerol fue del 63% en moles y la selectividad para 1,2-PD fue del 97% en moles (rendimiento basado en glicerol: 61% en moles).

Los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores se muestran juntos en las tablas 1 y 2.

Tabla 1

	Ejemplos			
	1	2	3*	4*
Condiciones de reacción				
Catalizador	Cobre/hierro/aluminio	Cobre/hierro/aluminio	Cobre/sílice	Cobre/zeolita
	Razón atómica Cu/Fe/Al = 1/0,8/1,8	Razón atómica Cu/Fe/Al = 1/0,8/1,8	Razón atómica Cu/Si = 1/0,8	Razón atómica Cu/Si = 1/0,78
Cantidad de catalizador usado (partes por masa)	3,7	3,7	5	5

(basada en 100 partes por masa de glicerol)				
Presión de hidrógeno [a temperatura normal] (MPa)	10	10	10	10
Temperatura de reacción (°C)	230	230	230	230
Tiempo de reacción (h)	3	3	3	3
Resultados de reacción				
Tasa de conversión de glicerol (% en moles)	95	91	99	91
Selectividad para 1,2-propanodiol (% en moles)	98	97	96	96
Rendimiento de 1,2-propanodiol (% en moles)	93	88	95	87

* Ejemplos que no entran dentro del alcance de la invención tal como se reivindica

Tabla 2

	Ejemplos comparativos		
	1	2	3
Condiciones de reacción			
Catalizador	Cobre/cromo	Cobre/cromo	Cobre/zinc/óxido de titanio
	Razón atómica Cu/Cr = 1/0,83	Razón atómica Cu/Cr = 1/0,83	Razón atómica Cu-Zn/Ti = 1/0,25/1,24
Cantidad de catalizador usado (partes por masa) (basada en 100 partes por masa de glicerol)	5	5	5
Presión de hidrógeno [a temperatura normal] (MPa)	10	10	10
Temperatura de reacción (°C)	230	230	230
Tiempo de reacción (h)	3	5	3
Resultados de reacción			
Tasa de conversión de glicerol (% en moles)	87	70	63
Selectividad para 1,2-propanodiol (% en moles)	99	99	97
Rendimiento de 1,2-propanodiol (% en moles)	86	70	61

5

Aplicabilidad industrial

En el procedimiento para producir un producto de hidrogenólisis de glicerol según la presente invención, puede

producirse 1,2-PD a partir de glicerol, con una buena selectividad y un alto rendimiento. Además, los catalizadores usados en la reacción de hidrogenólisis pueden recuperarse y reutilizarse.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un producto de hidrogenólisis de glicerol, que comprende la etapa de hacer reaccionar el glicerol con hidrógeno en presencia de un catalizador que contiene un componente de cobre, en el que el catalizador es un catalizador (A) que contiene el componente de cobre, un componente de hierro y un componente de aluminio, en el que la razón entre el contenido del componente de cobre, el componente de hierro y el componente de aluminio en el catalizador (A) (componente de cobre/componente de hierro/componente de aluminio) es de 1/[de 0,02 a 2,5]/[de 0,5 a 5,0] en cuanto a una razón atómica entre los respectivos elementos metálicos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el producto de hidrogenólisis es 1,2-propanodiol.
3. Uso de un catalizador que comprende un componente de cobre, un componente de hierro y un componente de aluminio, en el que la razón entre el contenido del componente de cobre, el componente de hierro y el componente de aluminio en el catalizador (componente de cobre/componente de hierro/componente de aluminio) es de 1/[de 0,02 a 2,5]/[de 0,5 a 5,0] en cuanto a una razón atómica entre los respectivos elementos metálicos como catalizador de hidrogenólisis para glicerol.