

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 312**

51 Int. Cl.:

C07D 301/02 (2006.01)

C07D 303/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2019 PCT/GB2019/050904**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2019 WO19186180**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2019 E 19716513 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024 EP 3774752**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de glicidol**

30 Prioridad:

28.03.2018 GB 201805029

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

26.11.2024

73 Titular/es:

**GREEN LIZARD TECHNOLOGIES LTD (100.0%)
David Keir Building, Room 01-102c 39-123
Stranmillis Road
Belfast, Northern Ireland BT9 5AG, GB**

72 Inventor/es:

**ATKINS, MARTIN;
COLEMAN, FERGAL y
HARDIMAN, SEAN**

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 989 312 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 la preparación de glicidol

5 [0001] La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de glicidol a partir de la
 10 [0001] descarboxilación térmica de carbonato de glicerol. Más específicamente, la presente invención se refiere a un
 procedimiento en el que el carbonato de glicerol líquido se pone en contacto con un determinado promotor de
 10 [0001] descarboxilación, la mezcla resultante se calienta de modo que se induce la descarboxilación térmica del carbonato
 de glicerol y el producto glicidol se separa de la mezcla de reacción por evaporación. Este procedimiento logra una
 10 [0001] alta conversión y selectividad para la formación de glicidol y evita ventajosamente el uso de un catalizador de
 descarboxilación.

15 [0002] El glicidol (GLD) es un compuesto conocido que tiene una serie de usos industriales valiosos. Se sabe que
 15 [0002] tiene propiedades que lo hacen útil en estabilizadores, modificadores de plásticos, surfactantes, agentes de gelificación
 y agentes esterilizantes. Además, se sabe que el GLD es útil como intermediario en la síntesis de éteres de glicidilo,
 15 [0002] ésteres, aminas, así como resinas de carbamato de glicidilo y poliuretanos. Por lo tanto, se ha encontrado aplicación
 en una variedad de campos industriales, incluidas las industrias textil, del plástico, farmacéutica, cosmética y
 15 [0002] fotoquímica.

20 [0003] Los procedimientos comerciales conocidos para la preparación de GLD incluyen la epoxidación de alcohol
 20 [0003] alílico utilizando peróxido de hidrógeno y un catalizador basado en óxido de tungsteno, y la reacción de epiclorhidrina
 con bases. Sin embargo, estos procedimientos presentan inconvenientes. Por ejemplo, la epoxidación de alcohol
 20 [0003] alílico implica varias etapas de procedimiento y presenta problemas relacionados con la descomposición del
 catalizador. Paralelamente, el alto coste de las materias primas y/o la gestión de los subproductos residuales son una
 20 [0003] preocupación en ambos casos.

30 [0004] El glicerol (GLY) se produce en grandes cantidades como subproducto en la producción de biodiesel. Con un
 30 [0004] enfoque creciente en el uso de biocombustibles para reemplazar al menos parcialmente los combustibles derivados
 del petróleo, la producción de glicerol ha aumentado a niveles mucho más altos que la demanda actual. Como
 30 [0004] resultado, el GLY es un material barato y fácilmente disponible, particularmente en países donde la producción de
 biocombustibles es predominante, y ha habido un enfoque creciente en el desarrollo de aplicaciones adecuadas del
 30 [0004] GLY.

35 [0005] El uso de GLY en la preparación de carbonato de glicerol (GLC), que a su vez puede experimentar
 35 [0005] descarboxilación para formar GLD, es bien conocido. Por ejemplo, históricamente, el GLD se ha hecho reaccionar con
 urea o se ha transesterificado con carbonatos de dialquilo/carbonatos de alquileo, como un medio para producir GLC.
 Se conocen numerosos procedimientos para la conversión posterior de GLC en GLD por descarboxilación.

40 [0006] El documento US 2.856.413 describe la descarboxilación de GLC para formar GLD, donde la conversión está
 40 [0006] catalizada por sales metálicas neutras, preferiblemente aquellas que comprenden metales alcalinos o alcalinotérreos.
 La descarboxilación se realiza a temperatura elevada, preferiblemente en el intervalo de 175 °C a 225 °C, y a presión
 40 [0006] subatmosférica.

45 [0007] El documento US 7.888.517 describe un procedimiento para mejorar el rendimiento de GLD a partir de la
 45 [0007] descarboxilación de GLC reduciendo el contenido de una sal que tiene una acidez débil (por ejemplo, sulfato de sodio)
 en el GLC en bruto, por ejemplo mediante destilación, neutralización o absorción, a 1500 ppm en masa o menos antes
 45 [0007] de realizar la descarboxilación, preferiblemente en presencia de un catalizador.

50 [0008] Los documentos US 2014/0135512 y US 2015/0239858 también se refieren a la descarboxilación de GLC para
 50 [0008] formar GLD y enseñan el uso de un catalizador líquido iónico o un catalizador de sal de ácido-base, respectivamente.
 Estas divulgaciones también abogan por el uso de un disolvente de alto punto de ebullición, que no contiene hidrógeno
 50 [0008] activo (por ejemplo, grupos de alcohol), para mejorar la selectividad de la conversión. Entre los ejemplos de disolventes
 de alto punto de ebullición se incluyen dimetiléter de polietilenglicol, dibenciléter y ftalato de dibutilo. Sin embargo, el
 50 [0008] uso de ftalato de dibutilo o ftalato de dioctilo puede ser complicado como resultado de su toxicidad y los presentes
 55 [0008] inventores también han descubierto que la formación de polímeros puede ser un problema cuando se utilizan estos
 disolventes. Además, estos disolventes también son relativamente caros.

60 [0009] J.S. Choi et al., Journal of Catalysis, 297, 2013, páginas 248 a 255 (en lo sucesivo, "Choi *et al*") informa de los
 60 [0009] resultados de una investigación sobre el efecto de la temperatura en la conversión de GLC a GLD en presencia de un
 catalizador líquido iónico. Para maximizar la selectividad por GLD, Choi *et al* enseñan a: i) utilizar un disolvente de alto
 60 [0009] punto de ebullición; ii) minimizar la interacción de GLD con el catalizador líquido iónico; y iii) extraer el producto de
 GLD tan pronto como se forma (esto último se logra en Choi *et al* realizando la reacción a presión reducida).

65 [0010] El documento US 6.316.641 describe la preparación de GLD a partir de GLC empleando un sistema de reacción
 65 [0010] sólido/líquido que comprende un disolvente de poliol, tal como glicerol o poliglicerol, y un catalizador sólido que
 consiste en zeolita de tipo A o γ -alúmina. Se dice que el disolvente de poliol actúa como portador, evitando la

descomposición térmica de GLC, y como donante de protones, facilitando la apertura y el cierre del anillo de carbonato para formar el anillo de epoxi una vez que el GLC se absorbe sobre la superficie del catalizador. El GLD se produce en forma gaseosa después de la descarboxilación y se difunde lejos de la superficie del catalizador.

5 [0011] El documento US 7.868.192 describe un procedimiento para la conversión en fase líquida de GLC en GLD sometiendo GLC a descarboxilación en presencia de un disolvente que no contiene hidrógeno activo y que preferiblemente tiene un punto de ebullición más alto que el de GLD y preferiblemente donde la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de ácido de Lewis. La reacción de descarboxilación se puede llevar a cabo en un reactor de película delgada, lo que facilita la separación de GLD a medida que se produce. Se dice que el uso del disolvente que no tiene hidrógeno activo mejora la selectividad para GLD al suprimir las reacciones secundarias no deseadas.

10 [0012] El documento JP 2015/199675 describe un procedimiento para producir glicidol en presencia de uno o más catalizadores seleccionados entre sal de metal alcalino y sal de metal alcalinotérreo y un disolvente de polialquilenglicol.

15 [0013] Históricamente, ha habido informes contradictorios en la literatura de patentes con respecto a cómo mejorar la selectividad y el rendimiento de GLD a partir de la descarboxilación de GLC. Por ejemplo, la literatura de patentes citada anteriormente aboga de diversas maneras por diferentes sistemas de catalizador y/o diferentes condiciones de disolvente, ya sea que incluyan un donante de protones o, por el contrario, que no incluyan especies de hidrógeno activas. Sin embargo, los presentes inventores se han dado cuenta de que los rendimientos de GLD después de la descarboxilación de GLC descritos en la técnica anterior pueden, de hecho, ser poco fiables y pueden no reflejar con precisión los verdaderos rendimientos alcanzables. En particular, se ha descubierto que el procedimiento mediante el cual se analiza el producto de reacción en bruto puede dar una falsa impresión del nivel de descarboxilación que se ha producido. Específicamente, se ha descubierto que el procedimiento de realizar un análisis de cromatografía de gases (GC) da lugar a un nivel de descarboxilación de GLC sin reaccionar que puede dar entonces una falsa impresión del verdadero grado de descarboxilación en la mezcla de reacción.

20 [0014] El impacto anterior del análisis GC en la determinación del rendimiento de GLD ha llevado, de forma destacada, a la retractación del artículo de Green Chemistry: Bai, R *et al.*, "One-pot synthesis of glycidol from dimethyl carbonate over a highly efficient and easily available solid catalyst NaAlO₂", Rongxian Bai, et al., Green Chem., 2013, 15, páginas 2929-2934. En la retractación publicada (Green Chem., 2016, 18, página 6144), se ha informado que la investigación posterior mediante ¹H RMN reveló que tras el análisis del producto mediante CG, se formó glicidol debido a la descomposición de GLC a una temperatura alta. Basándose en ello se concluyó que el catalizador de NaAlO₂ era solamente eficaz durante la conversión de GLY a GLC y no durante la conversión de GLC a GLD.

25 [0015] Por lo tanto, esta constatación ha puesto en duda la eficacia de las descarboxilaciones de GLC notificadas históricamente en la técnica anterior y, en cierta medida, explica por qué un número significativo de dichos procedimientos no se han adoptado a escala comercial. Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de procedimientos alternativos para la conversión de GLC en GLD que maximicen la conversión y la selectividad para GLD y que, preferiblemente, también eviten la necesidad de un catalizador de descarboxilación.

30 [0016] La presente invención se basa en el sorprendente descubrimiento de que es ventajoso hacer reaccionar GLC en fase líquida en presencia de una determinada clase de promotor de descarboxilación, que también puede servir como disolvente. El promotor de descarboxilación cumple múltiples funciones en el procedimiento de la presente invención. Además de promover la descarboxilación, el promotor de descarboxilación sirve como disolvente para la reacción, así como inhibidor de la autopolimerización de GLC. Por lo tanto, el uso del promotor de descarboxilación contribuye sustancialmente a la conversión de GLC y a la selectividad hacia GLD. Además, se ha descubierto que el uso de un evaporador, tal como un evaporador de película delgada y agitada, es particularmente adecuado para eliminar GLD térmicamente inestable de la mezcla de reacción a medida que se forma, de modo que se minimiza la polimerización de GLD no deseada y la formación de subproductos, mejorando así aún más el rendimiento de GLD.

35 [0017] El procedimiento de la presente invención evita el uso de un catalizador de descarboxilación que se utiliza habitualmente en los procedimientos de la técnica anterior y también permite utilizar una mezcla de reacción homogénea. Esto tiene ventajas en términos de simplificación del aparato de reacción y su mantenimiento, y también significa que el procedimiento de la presente invención puede funcionar fácilmente de forma continua.

40 [0018] De este modo, en un primer aspecto, la presente invención da a conocer un procedimiento para la preparación de glicidol mediante descarboxilación térmica de carbonato de glicerol, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 45 a) poner en contacto carbonato de glicerol líquido con un promotor de descarboxilación, que tiene un punto de ebullición de al menos 160 °C a presión atmosférica y que consiste esencialmente en un monool alifático, un poliol alifático o mezclas de los mismos, para formar una mezcla en fase líquida;
- 50 b) aplicar calor a la mezcla de fase líquida formada en la etapa a) para inducir la descarboxilación térmica del carbonato de glicerol; y
- 55 c) separar el glicidol formado en la etapa b) de la mezcla en fase líquida mediante evaporación del glicidol; y

en el que el procedimiento no comprende el uso de un catalizador de descarboxilación.

[0019] En otro aspecto, la presente invención da a conocer el uso de un monool, un poliol, o mezclas de los mismos, como promotor de la descarboxilación para aumentar la selectividad de la reacción de carbonato de glicerol para la formación de glicidol, en el que la reacción de carbonato de glicerol para formar glicidol no comprende el uso de un catalizador de descarboxilación. En un aspecto adicional, la presente invención da a conocer el uso de un monool, un poliol, o mezclas de los mismos, como inhibidor de la polimerización en una descarboxilación térmica de carbonato de glicerol para formar glicidol, en el que la descarboxilación térmica de carbonato de glicerol para formar glicidol no comprende el uso de un catalizador de descarboxilación.

[0020] Se ha descubierto sorprendentemente que se puede obtener una alta conversión y selectividad para la formación de GLD, incluso en ausencia de un catalizador de descarboxilación, mediante la descarboxilación térmica de GLC en presencia del promotor de descarboxilación en una mezcla de reacción en fase líquida, donde el GLD formado se separa por evaporación. La eliminación del requisito de un catalizador de descarboxilación, particularmente cuando se emplea un catalizador sólido, es particularmente beneficiosa en términos de simplificación del diseño del reactor, simplificación del aislamiento y purificación de coproductos de poligliceroles, reducción de los costes de capital asociados con el suministro y mantenimiento de lechos de catalizador, y también reducción de los requisitos de mantenimiento y limpieza del equipo de procedimiento.

[0021] Tras importantes investigaciones realizadas por los inventores, se ha descubierto que la presencia del promotor de descarboxilación modifica ventajosamente la selectividad del procedimiento hacia la descarboxilación. Específicamente, se cree que el promotor reacciona con carbonato de glicerol para formar un aducto precursor que posteriormente experimenta descarboxilación para formar glicidol y dióxido de carbono. La formación del aducto precursor facilita la descarboxilación, que sería menos frecuente en ausencia del promotor de descarboxilación tras una reacción unimolecular de carbonato de glicerol. Además, se ha descubierto que el promotor de descarboxilación también actúa como un inhibidor de polimerización, al actuar como un terminador de cadena que impide la autopolimerización de carbonato de glicerol para formar poligliceroles o poli(carbonato de glicerol).

[0022] El término "promotor de descarboxilación" utilizado en el presente documento pretende referirse a un agente, o agentes, que aumentan la selectividad de la reacción de GLC hacia la formación de GLD por descarboxilación. Más específicamente, el promotor de descarboxilación utilizado en relación con la presente invención consiste esencialmente en un monool, un poliol o mezclas de los mismos, y tiene un punto de ebullición de al menos 160 °C a presión atmosférica.

[0023] El término "catalizador de descarboxilación" utilizado en el presente documento pretende referirse a un agente, o agentes, que se utilizan expresamente para reducir la energía de activación de la reacción de descarboxilación de GLC. Entre los ejemplos típicos de catalizadores de descarboxilación que se excluyen del procedimiento de la presente invención se incluyen catalizadores sólidos, tales como aluminosilicatos (por ejemplo, zeolitas), alúmina y sílice-alúmina, y sales metálicas, tales como sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos.

[0024] El término "evaporador" utilizado en el presente documento pretende referirse a cualquier dispositivo que esté adaptado para la evaporación de líquidos por intercambio de calor y que sea capaz de evaporar GLD de una mezcla de reacción que comprende GLC y el promotor de descarboxilación. Entre los ejemplos de evaporadores adecuados para su uso en relación con la presente invención incluyen evaporadores de película descendente, evaporadores de película ascendente, evaporadores de película ascendente-descendente, evaporadores de película delgada y agitada, evaporadores de tubo largo, evaporadores de tubo corto, evaporadores de bandejas discontinuas ("batch pan evaporators"), evaporadores de efecto múltiple, evaporadores de tipo placa (incluidos evaporadores de placa de película ascendente y descendente), evaporadores de compresión de vapor y evaporadores de circulación forzada.

[0025] Preferiblemente, los tipos de evaporadores utilizados en relación con la presente invención son evaporadores de película ascendente, evaporadores de película descendente, evaporadores de película delgada y agitada y evaporadores de circulación forzada; más preferiblemente evaporadores de película descendente, evaporadores de película delgada y agitada y evaporadores de circulación forzada; incluso más preferiblemente evaporadores de película descendente y evaporadores de película delgada y agitada; y lo más preferiblemente evaporadores de película delgada y agitada. Estos tipos de evaporadores se caracterizan por tiempos de residencia bajos y la capacidad de proporcionar coeficientes de transferencia de calor relativamente altos.

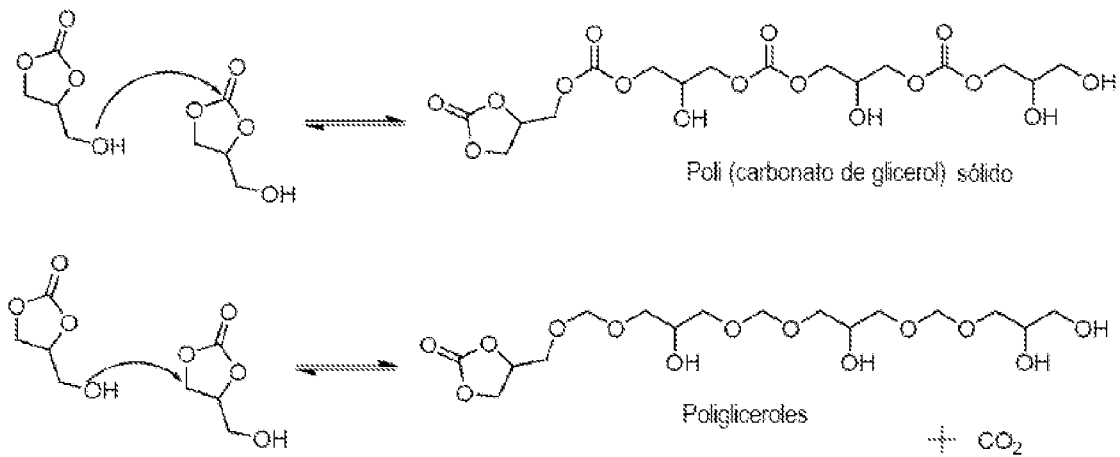
[0026] De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, el glicidol se prepara mediante la descarboxilación térmica del carbonato de glicerol, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- a) poner en contacto carbonato de glicerol líquido con un promotor de descarboxilación, que tiene un punto de ebullición de al menos 160 °C a presión atmosférica y que consiste esencialmente en un monool alifático, un poliol alifático o mezclas de los mismos, para formar una mezcla en fase líquida;
- b) aplicar calor a la mezcla en fase líquida formada en la etapa a) para inducir la descarboxilación térmica del carbonato de glicerol; y
- c) separar el glicidol formado en la etapa b) de la mezcla en fase líquida mediante evaporación del glicidol; y en el que el procedimiento no comprende el uso de un catalizador de descarboxilación.

[0027] El promotor de descarboxilación utilizado en el procedimiento de la presente invención consiste esencialmente, o consiste, en un monool, un poliol, o mezclas de los mismos, y tiene un punto de ebullición de al menos 160 °C. Se ha descubierto sorprendentemente que los monooles y polioles como se describen en este documento, así como las combinaciones de los mismos, sirven para aumentar la selectividad de la reacción de GLC hacia la formación de GLD. Además, se ha descubierto que la presencia del promotor de descarboxilación no sólo actúa para aumentar la selectividad hacia la descarboxilación de GLC, sino que también actúa como inhibidor de la polimerización de GLC, de modo que se evita sustancialmente la formación de subproductos poliméricos no deseados. En particular, se cree que el promotor de descarboxilación actúa como un terminador de cadena que evita la formación de polímeros de alto peso molecular que pueden dar lugar a la formación de sólidos no deseados, tal como se analiza con más detalle a continuación.

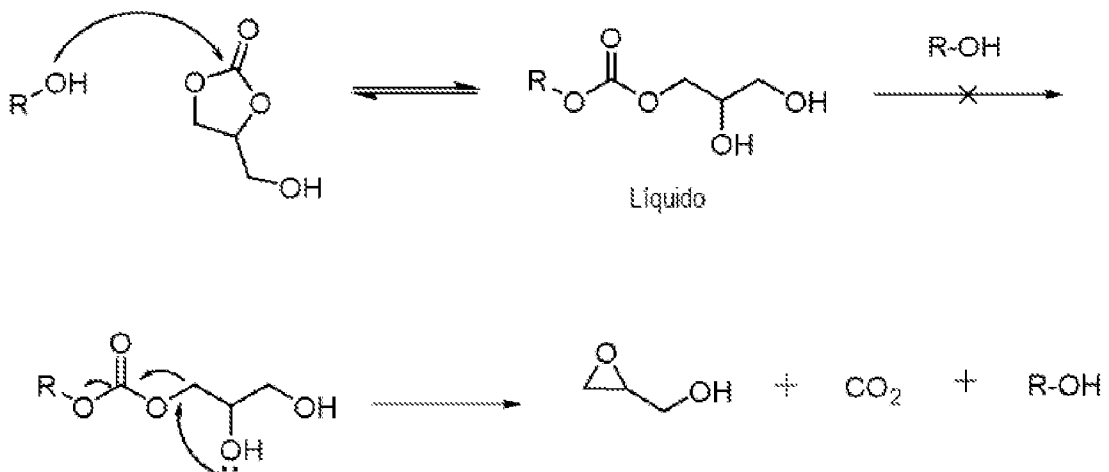
[0028] En condiciones típicas de descarboxilación térmica, los inventores han descubierto que existe un problema de autopolimerización de GLC que produce sólidos de poli(carbonato de glicerol) (producto cinético) o poligliceroles (producto termodinámico), tal como se ilustra en el Esquema 1 a continuación.

Esquema 1



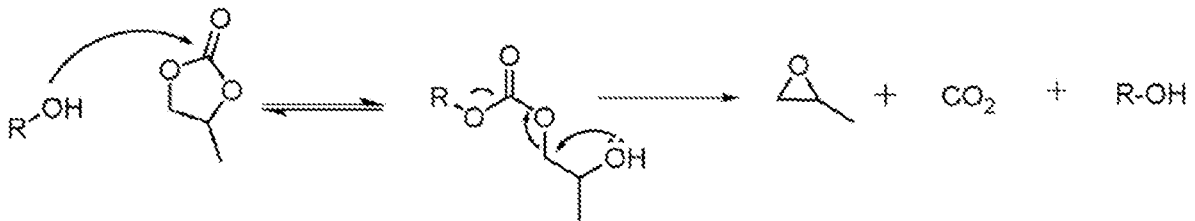
[0029] Por el contrario, en presencia del promotor de descarboxilación, se cree que el GLC experimenta principalmente una adición nucleófila a partir del promotor de descarboxilación, rompiendo así el anillo y formando un aducto precursor, tal como se muestra en el Esquema 2, que no participa fácilmente en otras reacciones bimoleculares en las condiciones de reacción del procedimiento. En cambio, el aducto precursor favorece la eliminación interna y la descarboxilación para producir GLD y CO₂, lo que se favorece entrópicamente, tal como también se muestra en el Esquema 2.

Esquema 2



5 [0030] Para investigar más a fondo el impacto del promotor de descarboxilación en el procedimiento de la presente invención, se llevaron a cabo experimentos adicionales en la preparación alternativa de óxido de propileno a partir de carbonato de propileno, tal como se muestra a continuación en el Esquema 3.

10 **Esquema 3**



15 [0031] Tal como se entenderá, en la descarboxilación térmica del carbonato de propileno, no hay ninguna funcionalidad de alcohol presente en la molécula, lo que impide una ruta de descarboxilación unimolecular, a diferencia del carbonato de glicerol. Los inventores descubrieron que incluso con calentamiento a reflujo durante períodos prolongados, no se encontró que se produjera ninguna descarboxilación térmica del carbonato de propileno. Por el contrario, en presencia de un promotor de descarboxilación en forma de un monool o un poliol como se emplea de acuerdo con la presente invención, la descarboxilación térmica del carbonato de propileno se produjo fácilmente y con un buen rendimiento de óxido de propileno, el producto de descarboxilación. Esto sugiere que la descarboxilación térmica unimolecular en carbonatos cíclicos, tales como el carbonato de glicerol, no se produce fácilmente y también destaca que el promotor de descarboxilación es eficaz para promover la reacción de descarboxilación.

25 [0032] Por lo tanto, se cree que la formación de glicidol de acuerdo con la presente invención se produce a través de un aducto del poliol y/o monool con carbonato de glicerol, y preferiblemente principalmente a través del aducto, tal como se ilustra en el Esquema 2. No se esperaría que este fuera el caso en descarboxilaciones catalíticas convencionales de carbonato de glicerol, ni siquiera cuando el poliol y/o monool pudieran estar presentes incidentalmente como disolventes. Esto se debe a que se esperaría que el catalizador compitiera de manera que la descarboxilación procediera a través de una o más rutas catalíticas alternativas.

30 [0033] El promotor de descarboxilación utilizado de acuerdo con la presente invención tiene un punto de ebullición de al menos 160 °C a presión atmosférica. Esto garantiza que el promotor de descarboxilación pueda participar en la reacción de descarboxilación sin descomponerse o evaporarse fácilmente de la mezcla de reacción en fase líquida como resultado de las temperaturas elevadas de la reacción. Preferiblemente, el promotor de descarboxilación tiene un punto de ebullición de al menos 180 °C, más preferiblemente de al menos 200 °C, a presión atmosférica. En realizaciones particularmente preferidas, el punto de ebullición del promotor de descarboxilación es de 220 a 250 °C.

35 [0034] En algunas realizaciones, el promotor de descarboxilación es, o incluye, un monool. La referencia a un "monool" en el presente documento pretende referirse a un grupo hidrocarbilo alifático que contiene una cadena de hidrocarbilo saturada o insaturada, lineal o ramificada, que comprende un único sustituyente de grupo hidroxilo (-OH) y una proporción mayoritaria de átomos de hidrógeno y carbono, y que consiste preferiblemente solo en átomos de hidrógeno, carbono y oxígeno. El monool puede incluir uno o más anillos saturados o parcialmente insaturados (por ejemplo, grupos cicloalquilo y cicloalqueno). El átomo de carbono al que está unido el grupo hidroxilo (-OH) está hibridado sp³ y el grupo hidroxilo (-OH) puede ser un alcohol primario, secundario o terciario, preferiblemente un alcohol primario. Preferiblemente, el grupo hidroxilo (-OH) no está unido a un átomo de carbono de un anillo. El monool no se selecciona entre carbonato de glicerol o glicidol que, tal como se entenderá, son el reactivo y el producto de la descarboxilación. Entre los ejemplos de monooles se incluyen grupos que contienen de 2 a 40 átomos de carbono, tales como de 10 a 30 átomos de carbono o de 12 a 24 átomos de carbono. Preferiblemente, el monool es una cadena de hidrocarbilo lineal y/o saturada con un único sustituyente de grupo hidroxilo (-OH).

40 [0035] En realizaciones preferidas, uno o más de los átomos de carbono de una cadena o anillo de hidrocarbilo del monool, y cualquier sustituyente unido a los mismos, se reemplazan por un átomo de oxígeno (-O-) que se une a dos átomos de carbono (y no a otro átomo de oxígeno como enlace) en la cadena. En otras palabras, el monool puede comprender uno o más grupos éter. Por ejemplo, uno o más grupos metileno (-CH₂-) de una cadena de hidrocarbilo pueden reemplazarse cada uno por un átomo de oxígeno como enlace (-O-). Cuando uno o más de los átomos de carbono, y cualquier sustituyente unido a los mismos, del monool se reemplazan por un átomo de oxígeno (-O-), en ejemplos preferidos menos del 50 % de los átomos de carbono, y cualquier sustituyente unido a los mismos, se reemplazan por -O-, por ejemplo, se reemplazan del 10 al 40 % o del 15 al 30 % de los átomos de carbono.

- 5 [0036] En algunas realizaciones, el monool comprende uno o más grupos éter y se selecciona entre monoéteres, preferiblemente éteres monometílicos o monoetilicos, de polietilenglicol y polipropilenglicol, o monoéteres, preferiblemente éteres monometílicos o monoetilicos, de oligómeros de etilenglicol y propilenglicol. Entre los ejemplos específicos de monooles que comprenden uno o más grupos éter se incluyen monometiléter de trietilenglicol, monoetiléter de trietilenglicol, monometiléter de tripropilenglicol, monoetiléter de tripropilenglicol y monometiléter de tetraetilenglicol.
- 10 [0037] En otras realizaciones, ninguno de los átomos de carbono del monool se reemplaza por -O- (es decir, el monool no incluye ningún grupo éter).
- 15 [0038] Entre los ejemplos de monooles que tienen un punto de ebullición de al menos 160 °C bajo presión atmosférica y que no incluyen uno o más grupos éter (es decir, donde ninguno de los átomos de carbono, y los sustituyentes unidos a los mismos, del monool están reemplazados) se incluyen alcoholes grasos, que son preferiblemente de cadena lineal y/o saturados y que típicamente incluyen el grupo hidroxilo en una posición terminal de la molécula. La referencia a un "alcohol graso" utilizada en el presente documento pretende referirse a un alcohol de cadena lineal, saturado o insaturado, que es al menos derivable, preferiblemente derivado, de grasas y aceites naturales.
- 20 [0039] Entre los alcoholes grasos que se pueden utilizar en el procedimiento de la presente invención se incluyen aquellos seleccionados de entre alcoholes grasos C₈-C₄₀, preferiblemente C₁₀-C₃₀, más preferiblemente C₁₂-C₂₄. Entre los ejemplos específicos de alcoholes grasos se incluyen 1-nonanol, 1-decanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol y 1-nonadecanol. En realizaciones en las que se emplea un alcohol graso como promotor de descarboxilación, se puede utilizar un disolvente/codisolvente o alternativamente otro promotor de descarboxilación para mejorar la miscibilidad del alcohol graso con el GLC en la mezcla en fase líquida, si se desea. Por ejemplo, se puede utilizar un promotor de descarboxilación de polietilenglicol para mejorar la miscibilidad del alcohol graso. Alternativamente, se puede utilizar en su lugar un disolvente inerte, tal como dimetiléter o dibenciléter de polietilenglicol.
- 25 [0040] La referencia a un "poliol" en el presente documento pretende referirse a un grupo hidrocarbilo alifático que comprende una pluralidad de grupos hidroxilo (-OH) y una proporción mayoritaria de átomos de hidrógeno y carbono, y que preferiblemente consiste únicamente en átomos de hidrógeno, carbono y oxígeno. El poliol puede contener cadenas de hidrocarbilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas y/o uno o más anillos saturados o parcialmente insaturados. Cada uno de los átomos de carbono a los que está unido cada uno de la pluralidad de grupos hidroxilo (-OH) presenta hibridación sp³ y la pluralidad de grupos hidroxilo (-OH) pueden ser independientemente alcoholes primarios, secundarios o terciarios. Preferiblemente, el poliol comprende al menos un alcohol primario. Los ejemplos de polioles incluyen grupos que contienen de 2 a 40 átomos de carbono, de 2 a 30 átomos de carbono, de 2 a 20 átomos de carbono, de 2 a 10 o de 2 a 5 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el poliol incluye más de 2 grupos hidroxilo, por ejemplo, de 3 a 10, de 3 a 8 o de 3 a 6 grupos hidroxilo. En algunas realizaciones, el poliol es una cadena de hidrocarbilo lineal y/o saturada con una pluralidad de sustituyentes de grupos hidroxilo (-OH).
- 30 [0041] En realizaciones preferidas, uno o más de los átomos de carbono de una cadena de hidrocarbilo o un anillo del poliol, y cualquier sustituyente unido a los mismos, se reemplazan por un átomo de oxígeno (-O-) que se une a dos átomos de carbono (y no a otro átomo de oxígeno como enlace) en la cadena. En otras palabras, el poliol puede comprender uno o más grupos éter. Por ejemplo, uno o más grupos metileno (-CH₂-) de la cadena de hidrocarbilo pueden reemplazarse cada uno con un átomo de oxígeno como enlace (-O-). Cuando uno o más de los átomos de carbono, y cualquier sustituyente unido a los mismos, se reemplazan por un átomo de oxígeno (-O-), en ejemplos preferidos menos del 50 % de los átomos de carbono, y cualquier sustituyente unido a los mismos, se reemplazan por -O-, por ejemplo, se reemplazan del 10 al 40 % o del 15 al 30 % de los átomos de carbono.
- 35 [0042] En algunas realizaciones, el poliol comprende uno o más grupos éter y se selecciona de entre polietilenglicol, polipropilenglicol y oligómeros de etilenglicol, propilenglicol y glicerol. El peso molecular del polietilenglicol y el polipropilenglicol utilizados de acuerdo con la presente invención es preferiblemente de 200 a 1000 Daltons, preferiblemente de 200 a 750 Daltons, más preferiblemente de 250 a 500 Daltons, lo más preferiblemente de 200 a 400 Daltons.
- 40 [0043] Los oligómeros preferidos de etilenglicol, propilenglicol y glicerol incluyen aquellos que tienen de 2 a 5 unidades monoméricas repetidas. Entre los ejemplos específicos de dichos oligómeros se incluyen tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, diglicerol, triglicerol y tetraglicerol.
- 45 [0044] En algunas realizaciones, el poliol es un oligómero de glicerol, preferiblemente en el que el oligómero de glicerol está formado por 2 a 8 unidades monoméricas repetidas, más preferiblemente por 2 a 5 unidades monoméricas repetidas, lo más preferiblemente 2 o 3 unidades monoméricas.
- 50 [0045] En otras realizaciones, el poliol incorpora un grupo éter dentro de un anillo para formar un grupo éter cíclico. Entre los ejemplos particulares de dichos polioles se incluyen azúcares, por ejemplo, fructosa, galactosa, glucosa, manosa, sacarosa y xilosa.
- 55
- 60
- 65

[0046] En otras realizaciones, ninguno de los átomos de carbono de la cadena de hidrocarbilo del poliol se reemplaza por -O- (es decir, el poliol no incluye ningún grupo éter).

5 [0047] En algunas realizaciones, el poliol es un poliol vecinal, preferiblemente un poliol vecinal C₂-C₂₀, más preferiblemente un poliol vecinal C₂-C₁₀, lo más preferiblemente un poliol vecinal C₂-C₅. La referencia en el presente documento a un "poliol vecinal" pretende significar un poliol con al menos dos grupos hidroxilo en una relación vecinal entre sí, es decir, están unidos a átomos de carbono adyacentes en la molécula, e incluye los azúcares mencionados anteriormente. En algunas realizaciones, el poliol vecinal se selecciona entre alcoholes de azúcar. Entre los alcoholes de azúcar se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, glicerol, arabitol, sorbitol, eritritol, xilitol, manitol, lactitol y maltitol. Entre los ejemplos específicos de polioles vecinales preferidos que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención se incluyen etilenglicol, propilenglicol, glicerol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol y eritritol. Los polioles vecinales preferidos se seleccionan entre glicerol y eritritol, lo más preferible siendo el poliol vecinal el glicerol.

15 [0048] En algunas realizaciones, el promotor de descarboxilación es una mezcla de uno o más monooles y uno o más polioles, preferiblemente en los que los uno o más monooles se seleccionan entre monoéteres, preferiblemente éteres monometílicos o monoetílicos, de polietilenglicol y polipropilenglicol, o monoéteres, preferiblemente éteres monometílicos o monoetílicos, de oligómeros de etilenglicol y propilenglicol y los uno o más polioles se seleccionan entre glicerol o un oligómero de glicerol.

20 [0049] En otro aspecto, la presente invención también da a conocer un procedimiento para la preparación de glicidol mediante descarboxilación térmica de carbonato de glicerol, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
a) poner en contacto carbonato de glicerol líquido con un promotor de descarboxilación, que tiene un punto de ebullición de al menos 160 °C a presión atmosférica y que consiste esencialmente en un monool, opcionalmente en combinación con un poliol alifático, para formar una mezcla en fase líquida, en el que el monool es un grupo alquilhidroxilo de cadena lineal o ramificada, de C₁ a C₆, sustituido con fenilo;

25 b) aplicar calor a la mezcla en fase líquida formada en la etapa a) para inducir la descarboxilación térmica del carbonato de glicerol; y

30 c) separar el glicidol formado en la etapa b) de la mezcla en fase líquida mediante evaporación del glicidol; y en el que el procedimiento no comprende el uso de un catalizador de descarboxilación.

[0050] En el aspecto adicional anterior, la referencia a un "grupo alquilhidroxilo de cadena lineal o ramificada de C₁ a C₆ sustituido con fenilo" pretende referirse a una cadena de alquilo de C₁ a C₆ sustituida por: i) un único grupo hidroxilo (-OH); y ii) un grupo fenilo. El grupo hidroxilo puede ser primario, secundario o terciario, preferiblemente primario.

35 [0051] En una realización preferida de este aspecto adicional de la presente invención, el monool es alcohol bencílico.

[0052] En los aspectos anteriores de la presente invención, el contacto del GLC líquido con el promotor de descarboxilación en la etapa a) se puede realizar de cualquier manera convencional dependiendo del recipiente y los medios para aplicar calor a la mezcla en fase líquida en la etapa b) y/o lograr la evaporación en la etapa c) del procedimiento. El GLC líquido y el promotor de descarboxilación se pueden añadir, por ejemplo, por separado y mezclar dentro de un recipiente (por ejemplo, una cámara dentro de un reactor) al que se va a aplicar calor. Alternativamente, el GLC líquido preferiblemente se puede mezclar previamente con el promotor de descarboxilación antes de introducirse en un recipiente al que se va a aplicar calor.

[0053] El promotor de descarboxilación se puede mezclar con el GLC líquido en cualquier proporción adecuada que proporcione un nivel deseado de selectividad y conversión a GLD en la reacción de descarboxilación térmica. Adecuadamente, el GLC líquido se puede poner en contacto, por ejemplo, con el promotor de descarboxilación en la etapa a) para formar una mezcla en fase líquida donde el promotor de descarboxilación está presente en una cantidad de 5 a 300 % en moles en base a la combinación de carbonato de glicerol y promotor de descarboxilación. En realizaciones preferidas, el promotor de descarboxilación está presente en una cantidad de 5 a 70 % en moles, más preferiblemente en el que el promotor de descarboxilación está presente en una cantidad de 10 a 40 % en moles, incluso más preferiblemente en el que el promotor de descarboxilación está presente en una cantidad de 15 a 35 % en moles, lo más preferiblemente en una cantidad de 20 a 30 % en moles.

[0054] Tal como se entenderá, la composición de la mezcla en fase líquida cambiará a lo largo de la reacción. Cuando el procedimiento se realiza de forma continua, la proporción de promotor de descarboxilación y GLC líquido se puede monitorizar de forma continua y la composición de la alimentación o alimentaciones que suministran la mezcla de reacción se puede modificar para mantener una proporción deseada de promotor de descarboxilación y GLC líquido.

[0055] La evaporación en la etapa c) del procedimiento puede llevarse a cabo mediante cualquier medio adecuado siempre que el GLD gaseoso pueda separarse de la mezcla de reacción en fase líquida, y preferiblemente de una manera compatible con un procedimiento continuo. Preferiblemente, la evaporación en la etapa c) se lleva a cabo utilizando el mismo aparato que el empleado para aplicar calor a la mezcla de reacción en fase líquida en la etapa b). La aplicación de calor a la mezcla en fase líquida y la evaporación del GLD pueden llevarse a cabo convenientemente

en un dispositivo configurado específicamente para la evaporación de corrientes líquidas, es decir, un evaporador, provisto de una o más alimentaciones para introducir el GLC líquido y el promotor de descarboxilación.

5 [0056] En realizaciones preferidas, antes de la etapa de evaporación c), se forma una película turbulenta de la mezcla de reacción. La formación de una película turbulenta es un medio para facilitar la mezcla completa del GLC líquido y el promotor de descarboxilación y para facilitar la evaporación del GLD que se forma. Por lo tanto, la formación de una película turbulenta se puede utilizar como un medio para conservar la energía térmica y para inducir la evaporación del GLD de una manera térmicamente sensible.

10 [0057] El término "película turbulenta de la mezcla de reacción" utilizado en el presente documento pretende referirse a una película de mezcla de reacción que exhibe un flujo turbulento, no laminar. El flujo turbulento se caracteriza típicamente por la presencia de remolinos, vórtices y/u otras inestabilidades de flujo. El flujo laminar, en cambio, se caracteriza por un movimiento de fluido suave y constante. Cuando el flujo es turbulento, las partículas de un líquido exhiben un movimiento transversal adicional que mejora la tasa de intercambio de energía y momento entre las partículas, aumentando así la transferencia de calor. Se sabe que los flujos turbulentos exhiben números de Reynolds más altos que los flujos laminares, definiéndose el número de Reynolds como la relación entre las fuerzas inerciales de un fluido que fluye y las fuerzas viscosas del fluido o la relación entre el transporte convectivo y el transporte molecular de momento.

20 [0058] La transición gradual de flujo laminar a flujo turbulento tiene lugar generalmente con el aumento del número de Reynolds de 1.000 a 4.000. Los números de Reynolds superiores a 4.000 pueden considerarse correspondientes a flujo turbulento, mientras que los números de Reynolds inferiores a 2.000 se consideran correspondientes a flujo laminar. Los números de Reynolds superiores a 2.000 e inferiores a 4.000 se consideran flujos de transición. Preferiblemente, el número de Reynolds de la película turbulenta formada es superior a 5.000, más preferiblemente superior a 7.500, incluso más preferiblemente superior a 10.000.

30 [0059] Se puede proporcionar una película turbulenta de mezcla de reacción, por ejemplo, mediante el uso de un evaporador de película delgada y agitada que sea capaz de proporcionar números de Reynolds mayores de 10.000. El patrón de flujo en un evaporador de película delgada y agitada se puede considerar como una combinación de flujo de película rotacional o tangencial inducido por la agitación mecánica del conjunto de rotor del evaporador, así como un flujo descendente o axial. En este caso, los números de Reynolds se pueden caracterizar además como números de Reynolds rotacionales (Re_R), que extienden el concepto de los criterios de número de Reynolds a un flujo rotacional/anular, como en el caso de un evaporador de película delgada y agitada. Preferiblemente, el número de Reynolds rotacional (Re_R) de la película turbulenta formada en un evaporador de película delgada y agitada es mayor de 5.000, más preferiblemente mayor de 7.500, incluso más preferiblemente mayor de 10.000.

40 [0060] El patrón de flujo en un evaporador de película delgada y agitada se puede analizar, por ejemplo, utilizando el software ANSYS-CFX 10.0 y el número de Reynolds rotacional se puede determinar tal como se describe en Pawar et al., "CFD analysis of flow pattern in the agitated thin film evaporator", Chemical Engineering Research and Design, 2012, volumen 90, fascículo 6, páginas 757-765. Ranade, V.V., «Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering», Volumen 5, 1ª edición, 2002, Academic Press, también da a conocer información con respecto a los modelos de estrés de Reynolds y la determinación de números Reynolds en los procesos de flujo turbulento.

45 [0061] El término "evaporador de película delgada y agitada" utilizado en el presente documento pretende referirse a cualquier forma de evaporador que proporcione una película de líquido turbulenta utilizando agitación mecánica y que comprenda típicamente conjuntos de rotor y cuerpo calentados. El término "evaporador de película delgada y agitada" utilizado en el presente documento también pretende abarcar "evaporadores de película limpia" y similares. Los evaporadores de película delgada y agitada se describen, por ejemplo, en W.L. Hyde y W.B. Glover, "Evaporation of Difficult Products", Chemical Processing, 1997, 60, 59-61, y W.B. Glover, "Selecting Evaporators for Process Applications", revista CEP, diciembre de 2004, publicada por AIChE. Los evaporadores de película delgada y agitada y la evaluación de los patrones de flujo en los mismos también se describen en Pawar et al., "CFD analysis of flow pattern in the agitated thin film evaporator", Chemical Engineering Research and Design, 2012, Volumen 90, Número 6, Páginas 757-765.

55 [0062] Los evaporadores de película delgada y agitada se utilizan ampliamente para la separación de compuestos volátiles de los menos volátiles utilizando transferencia de calor eficiente y agitación mecánica para evitar la descomposición de líquidos sensibles al calor. En particular, estos tipos de evaporadores se utilizan ampliamente en la destilación de compuestos orgánicos sensibles a la temperatura y de alto punto de ebullición. Las ventajas de los evaporadores de película delgada y agitada incluyen: i) tiempo de residencia corto para la alimentación y bajo estrés térmico; ii) alta turbulencia de películas de líquido; iii) distribución estrecha del tiempo de residencia para el condensado deseado; iv) rápida renovación de la superficie de la película en la pared interna del evaporador; y v) ahorro de energía gracias a una transferencia de calor más eficiente.

65 [0063] El evaporador de película delgada y agitada que se puede utilizar de acuerdo con la presente invención puede ser vertical u horizontal, preferiblemente vertical. El conjunto de rotor del evaporador de película delgada y agitada puede incluir palas, ejemplos de las cuales incluyen el tipo de espacio libre cero (comúnmente denominado "de película

limpia" o "de pala con bisagra"), el tipo de espacio libre fijo rígido o, en el caso de un rotor cónico, configuraciones de palas del tipo de espacio libre ajustable. Alternativamente, el evaporador de película delgada y agitada puede tener un conjunto de rotor que comprende escobillas, ejemplos de los cuales incluyen escobillas de rodillo o escobillas de bloque accionadas por resorte. Cuando se utilizan escobillas, las escobillas de rodillo son generalmente preferidos por su capacidad para proporcionar un espesor de película limpia uniforme distribuido sobre la pared interior del evaporador, proporcionar una capa de material homogénea a través del evaporador con acción de mezcla, promover altas velocidades de evaporación; y evitar los sellos de la parte inferior, minimizando así el potencial de fugas de vacío. Los evaporadores de película delgada y agitadas están disponibles en proveedores tales como LCI Corporation (Carolina del Norte, EE. UU.), Pfaunder (EE. UU.), UIC GmbH (Alemania) y Pope Scientific Inc (Wisconsin, EE. UU.).

[0064] Cuando se utiliza un evaporador de película delgada y agitada, una mezcla de GLC líquido y promotor de descarboxilación se alimenta típicamente a una entrada del evaporador desde donde la mezcla se distribuye uniformemente en la pared interior del evaporador mediante las palas o escobillas giratorias, después de lo cual se desarrolla un flujo turbulento en la película de líquido, lo que permite un flujo de calor óptimo a través del líquido y la transferencia de masa a la fase de vapor. En particular, se sabe que el movimiento de las escobillas/palas genera una onda de curva/arco de líquido en la película de líquido, creando así un flujo turbulento. Una onda de curva/arco se puede formar, por ejemplo, a medida que aumenta el caudal volumétrico del líquido, de modo que el espesor de la película en la pared interior del evaporador excede el espesor de un espacio libre entre las escobillas/palas y la pared interior. Sin embargo, las escobillas de rodillo o las escobillas de bloque accionados por resorte no siempre mantienen un espacio libre con la pared interior y, por lo tanto, el flujo turbulento en estos casos se puede generar de manera diferente.

[0065] El experto en la materia es capaz de seleccionar un caudal volumétrico adecuado para proporcionar un espesor de película que supere el espacio libre entre las escobillas/palas y la pared interior para garantizar la turbulencia en el líquido en el evaporador de película delgada y agitada. Además, aumentar la velocidad del rotor del evaporador de película delgada y agitada generalmente aumenta la velocidad de deformación por cizallamiento y, por lo tanto, el número de rotación de Reynolds. Por lo tanto, la turbulencia en la película también se puede modificar según se desee ajustando la velocidad del rotor en el evaporador de película delgada y agitada.

[0066] En otras realizaciones, se utiliza un evaporador de película descendente para la reacción y para separar el GLD formado a partir de la mezcla de reacción. Los evaporadores de película descendente comprenden generalmente tubos verticales u horizontales y se caracterizan porque el fluido que se va a evaporar fluye hacia abajo por gravedad como una película continua a lo largo de las paredes de los tubos desde un distribuidor de fluido. Para flujos de masa bajos, el flujo de película en un evaporador de película descendente puede ser laminar, mientras que flujos de masa más altos pueden significar que se desarrolla un flujo de película turbulento. Un beneficio particular del evaporador de película descendente es que se caracteriza por un tiempo de residencia bajo del líquido y no requiere sobrecalentamiento. Dichos tipos de evaporadores también se pueden utilizar para evaporar GLD a temperaturas mucho más bajas que su punto de ebullición. Los evaporadores de película descendente están disponibles de proveedores, tales como Sulzer (Suiza) y GEA (Alemania).

[0067] En otras realizaciones, se utiliza un evaporador de película ascendente para la reacción y para separar el GLD formado a partir de la mezcla de reacción. Los evaporadores de película ascendente, al igual que los evaporadores de película descendente, son una forma de intercambiador de calor de carcasa y tubo. El líquido que se evapora se alimenta generalmente desde la parte inferior a tubos largos y se calienta con un medio de calentamiento que se condensa en el exterior del tubo desde el lado de la carcasa. El diseño de tubos verticales largos en evaporadores de película ascendente promueve la formación de una película larga, delgada y continua de líquido formada por la presión ejercida por el vapor que ocupa la parte central del tubo y se eleva. Este movimiento ascendente de película y vapor en el centro promueve la formación de una película turbulenta. Dichos tipos de evaporadores también se pueden utilizar para evaporar GLD a temperaturas mucho más bajas que su punto de ebullición. Los evaporadores de película descendente están disponibles de proveedores, tales como Rufouz Hitek Engineers Pvt. Ltd. (India).

[0068] En otras realizaciones, se utiliza un evaporador de circulación forzada para la reacción y para separar el GLD formado a partir de la mezcla de reacción. Los evaporadores de circulación forzada se caracterizan por el uso tanto de intercambiadores de calor como de unidades de separación instantánea ("flush") junto con la circulación del líquido por medio de una bomba de circulación. El líquido se hace circular de forma constante a través del sistema. El líquido circulante generalmente se sobrecalienta bajo presión tras un breve tiempo de contacto con el intercambiador de calor antes de que el líquido entre en un recipiente de evaporación instantánea donde se reduce la presión para inducir la evaporación instantánea. Los evaporadores de circulación forzada están disponibles de proveedores, tales como GEA (Alemania).

[0069] Generalmente, cuando se utiliza un evaporador, el GLC líquido y el promotor de descarboxilación se combinan preferiblemente antes de ser alimentados al evaporador. En algunas realizaciones, el evaporador se suministra con una alimentación utilizada para proporcionar, o complementar, el contenido de promotor de descarboxilación en la mezcla líquida en el evaporador. Sin embargo, se prefiere que la provisión de cualquier promotor de descarboxilación suplementario, tal como el obtenido a partir de cualquier etapa de reciclado, se mezcle previamente con una corriente de alimentación que contiene GLC que se alimenta posteriormente al evaporador.

[0070] El GLC líquido y el promotor de descarboxilación se suministran preferiblemente al evaporador a una velocidad controlada. La velocidad a la que se puede suministrar el GLC líquido y el promotor de descarboxilación al evaporador no está particularmente limitada. Sin embargo, al controlar la velocidad a la que se alimenta el GLC al evaporador, es posible optimizar la velocidad de evaporación de GLD formado dentro del evaporador, así como el espesor de cualquier película de líquido de mezcla de reacción que se pueda formar en algunos evaporadores analizados anteriormente en el presente documento y el grado de turbulencia formada en la misma. El caudal de alimentación puede, naturalmente, fluctuar o modificarse durante el curso del procedimiento, por ejemplo, en respuesta a la velocidad predominante de formación y separación de GLD, y aún corresponder a un flujo controlado.

[0071] En general, se prefiere que el GLC líquido se introduzca en el evaporador a una velocidad que sea mayor o igual a la velocidad de evaporación del GLD formado en el evaporador. Para un evaporador de película delgada y agitada, esto ayuda a evitar la situación en la que el espesor de la película de líquido en la pared interior del evaporador se reduce hasta el punto de que se reduce el flujo turbulento, haciendo que la transferencia de calor y la evaporación sean menos eficientes. Para los evaporadores de película descendente y ascendente, los caudales más altos conducen a una mayor turbulencia en las películas generadas en los mismos, lo que significa que se pueden obtener coeficientes de transferencia de calor más altos.

[0072] Controlar la velocidad a la que se alimenta el GLC líquido al evaporador también ayuda a evitar que el evaporador se seque, por ejemplo, de modo que una película de líquido no sea continua o no se mantenga adecuadamente en una pared interior en el caso de evaporadores de película ascendente/descendente o evaporadores de película delgada y agitada. El secado de la película de líquido en la pared interior de estos evaporadores no solo evita la formación de un flujo turbulento de líquido, sino que también exacerba la formación de subproductos, tales como polioles de poliéter hiperramificados sólidos (tal como se muestra en la Figura 1a), que pueden adoptar la forma de depósitos sólidos en el evaporador. Cuando, por ejemplo, el punto de ebullición del promotor de descarboxilación es inferior al del GLC, el secado del evaporador puede ser consecuencia de que la mayor parte del promotor de descarboxilación se haya evaporado sin haberse repuesto adecuadamente. El GLC restante sin reaccionar puede entonces experimentar una autopolimerización formando polioles que no se pueden terminar de la manera habitual debido a la presencia del promotor de descarboxilación, tal como se ha comentado anteriormente. Esto, por tanto, da lugar a una acumulación de sólidos. La ausencia de cualquier líquido condensado que fluya por la parte inferior del evaporador también impide que se transporten sólidos fuera del evaporador, como podría ocurrir de otro modo, lo que exacerba aún más la acumulación de sólidos en el interior del evaporador. Por tanto, garantizar una película de líquido constante en la pared interior de estos evaporadores reduce los subproductos no deseados y reduce los requisitos de limpieza y mantenimiento.

[0073] El caudal, en términos de masa de alimentación/(área superficial del reactor * tiempo), al que la corriente de alimentación de líquido que comprende GLC se alimenta al evaporador puede estar adecuadamente en el intervalo de 0,001 a 0,250 kgm⁻² s⁻¹. En algunas realizaciones, el caudal es de 0,005 a 0,050 kgm⁻² s⁻¹, preferiblemente de 0,008 a 0,015 kgm⁻² s⁻¹.

[0074] Se puede utilizar cualquier medio adecuado para alimentar el GLC líquido y el promotor de descarboxilación al evaporador de acuerdo con la presente invención. Preferiblemente, se proporciona un medio de bombeo para bombear la mezcla en fase líquida para alimentar al evaporador de una manera controlada y a un caudal particular, aunque preferiblemente uno que esté configurado para su uso en conexión con sistemas que funcionan al vacío y también preferiblemente controlado por un medidor de flujo. En ese sentido, se ha descubierto que la combinación de bomba de engranajes y regulador de contrapresión/válvula de sobrepresión es particularmente adecuada para este propósito. Un ejemplo de una bomba de engranajes controlada por medidor de flujo adecuada es la bomba de engranajes Bronkhorst® con medidor de flujo másico Coriolis mini-CORI-FLOW™ integrado disponible en Bronkhorst UK.

[0075] Tal como se mencionó anteriormente, la velocidad del rotor en un evaporador de película delgada y agitada puede tener un efecto significativo en la velocidad de deformación por cizallamiento y el nivel de turbulencia proporcionado a la película de líquido en el mismo. Por lo tanto, cuando se emplea un evaporador de película delgada y agitada en relación con la presente invención, la velocidad del rotor en el evaporador de película delgada y agitada es adecuadamente mayor que 25 rpm para asegurar que se proporcione un flujo turbulento mediante la onda de curva/arco creada en la película por los escobillas/palas. En realizaciones preferidas, la velocidad del rotor en el evaporador de película delgada y agitada es al menos 50 rpm, más preferiblemente al menos 100 rpm, incluso más preferiblemente al menos 200 rpm y aún más preferiblemente al menos 400 rpm. En otras realizaciones preferidas, la velocidad del rotor es menor que 1500 rpm, más preferiblemente menor que 1250 rpm, incluso más preferiblemente menor que 1000 rpm. En realizaciones particularmente preferidas, la velocidad del rotor en el evaporador de película delgada y agitada es de 100 rpm a 1000 rpm, más preferiblemente de 150 a 800 rpm, incluso más preferiblemente de 200 a 600 rpm, lo más preferiblemente de 250 rpm a 500 rpm.

[0076] El procedimiento de la presente invención puede hacerse funcionar a presión subatmosférica o puede hacerse funcionar a presión atmosférica o elevada junto con un flujo de un gas portador inerte (por ejemplo, nitrógeno) para facilitar la evaporación y expulsar los vapores de GLD, por ejemplo como una corriente de efluente de un evaporador de película delgada y agitada. Por lo tanto, en la etapa b) del procedimiento, el GLD gaseoso formado puede fluir fuera

del evaporador bajo la acción de un vacío o gracias a un flujo de gas inerte.

[0077] En realizaciones preferidas, el procedimiento se hace funcionar a presión subatmosférica. Cuando se emplea un evaporador, reducir la presión a la que se hace funcionar el evaporador reduce la temperatura a la que se puede lograr una determinada velocidad de evaporación y también puede ayudar a reducir el tiempo de residencia y disminuir la formación de subproductos. Por ejemplo, el procedimiento de la invención, o un evaporador empleado en el procedimiento, se hace funcionar adecuadamente a presiones de hasta 50,0 kPa absolutos (500 mbar absolutos), por ejemplo, de 0,1 kPa absolutos (10 mbar absolutos) a 50,0 kPa absolutos (500 mbar absolutos). Preferiblemente, el procedimiento de la invención, o un evaporador empleado en el procedimiento, se hace funcionar a una presión inferior o igual a 20,0 kPa absolutos (200 mbar absolutos), preferiblemente inferior o igual a 15,0 kPa absolutos (150 mbar absolutos), más preferiblemente inferior o igual a 12,5 kPa absolutos (125 mbar absolutos) y lo más preferiblemente inferior o igual a 11,0 kPa absolutos (110 mbar absolutos). Un intervalo de presión particularmente preferido es de 0,5 kPa absolutos (50 mbar absolutos) a 20,0 kPa absolutos (200 mbar absolutos).

[0078] El experto en la materia puede seleccionar un intervalo de temperaturas adecuado en el que se hace funcionar el procedimiento basándose, por ejemplo, en la velocidad de evaporación deseada de GLD y el flujo volumétrico de la corriente que contiene GLD, por ejemplo, como un efluente de un evaporador. Por ejemplo, cuando se emplea un evaporador de película delgada y agitada, el experto en la materia puede seleccionar la temperatura del evaporador dependiendo, por ejemplo, del caudal de GLC líquido, la velocidad del rotor de los escobillas/palas, la presión bajo la cual se hace funcionar el evaporador y también basándose en si la alimentación de GLC líquido se precalienta o no. En general, los intervalos de temperatura adecuados conducirán preferiblemente a una velocidad de evaporación que: i) evite que la película de líquido se evapore hasta secarse basándose en el caudal; ii) minimice la formación de subproductos no deseados; y iii) proporcione un flujo volumétrico deseable de efluente de GLD gaseoso del evaporador.

[0079] También se pueden seleccionar intervalos de temperatura y presión adecuados para minimizar cualquier evaporación no deseada de GLC sin reaccionar y/o promotor de descarboxilación de la mezcla de reacción en fase líquida junto con el GLD. Al minimizar dicha extracción de GLC sin reaccionar y/o promotor de descarboxilación, la purificación de la corriente de producto GLD en bruto es menos onerosa o posiblemente incluso innecesaria.

[0080] El calentamiento del GLC líquido y del promotor de descarboxilación se puede realizar por cualquier medio convencional que sea compatible con el medio de evaporación empleado (por ejemplo, un evaporador). Los ejemplos incluyen el uso de un medio de transferencia de calor líquido o de vapor circulante (por ejemplo, en una configuración de intercambiador de calor de carcasa y tubo o en un sistema de calentamiento encamisado), el uso de calentadores de banda o el uso de un sistema de calentamiento inductivo que emplea bobinas metálicas envolventes. Preferiblemente, la etapa de evaporación c) del procedimiento de la invención, o un evaporador empleado en el procedimiento, se hace funcionar a una temperatura de 125 °C a 300 °C, preferiblemente de 190 °C a 275 °C, más preferiblemente de 200 °C a 250 °C, incluso más preferiblemente de 210 °C a 240 °C, y lo más preferiblemente de 215 °C a 235 °C. Para evitar dudas, cuando se utiliza un evaporador, se considera que la temperatura de funcionamiento del evaporador corresponde a la temperatura interna del evaporador, por ejemplo, medida mediante un termopar, y no, por ejemplo, la temperatura de entrada al evaporador.

[0081] En algunas realizaciones, cuando se emplea un evaporador, el GLC líquido y el promotor de descarboxilación se precalientan antes de introducirse en el evaporador. El precalentamiento del GLC líquido puede reducir la viscosidad del GLC, lo que facilita su bombeo, y también puede disminuir el grado de calentamiento requerido con respecto al evaporador, lo que puede ser más eficiente energéticamente en general y también puede mejorar las velocidades de evaporación. En algunas realizaciones, el GLC líquido se precalienta hasta una temperatura de 50 °C a 150 °C, preferiblemente de 65 °C a 135 °C, más preferiblemente de 75 °C a 125 °C.

[0082] Cuando se emplea un evaporador, los vapores de GLD formados en el mismo pueden ser extraídos del evaporador, por ejemplo, en contracorriente o en paralelo a la alimentación de líquido, a través de una salida, normalmente hacia o en la parte superior del evaporador en el caso de un evaporador vertical. Normalmente, el evaporador también comprende una salida para el condensado líquido (también conocido como un "residuo"), normalmente ubicada hacia o en la parte inferior del evaporador. Puede estar presente un recipiente colector que recoge el condensado/residuo líquido extraído del evaporador que incluye cualquier GLC sin reaccionar y promotor de descarboxilación.

[0083] En realizaciones preferidas, el GLC sin reaccionar y/o el promotor de descarboxilación extraído del evaporador como parte de un condensado/residuo líquido se recicla a la alimentación del evaporador. Por ejemplo, se puede proporcionar un medio de bombeo para transferir el GLC sin reaccionar y/o el promotor de descarboxilación desde un recipiente colector a la corriente de alimentación durante el procedimiento. Por lo tanto, es posible que el GLC líquido pueda pasar a través del evaporador varias veces antes de reaccionar para formar GLD. Dado que se pueden seleccionar condiciones para minimizar las reacciones secundarias dentro del evaporador, y se ha descubierto que la presencia del propio promotor de descarboxilación es un inhibidor eficaz de la autopolimización del GLC, no se cree que realizar múltiples "pasadas" a través del evaporador de esta manera sea perjudicial para la selectividad, sino que puede mejorar significativamente el nivel general de conversión del GLC. En algunas realizaciones, se utiliza una

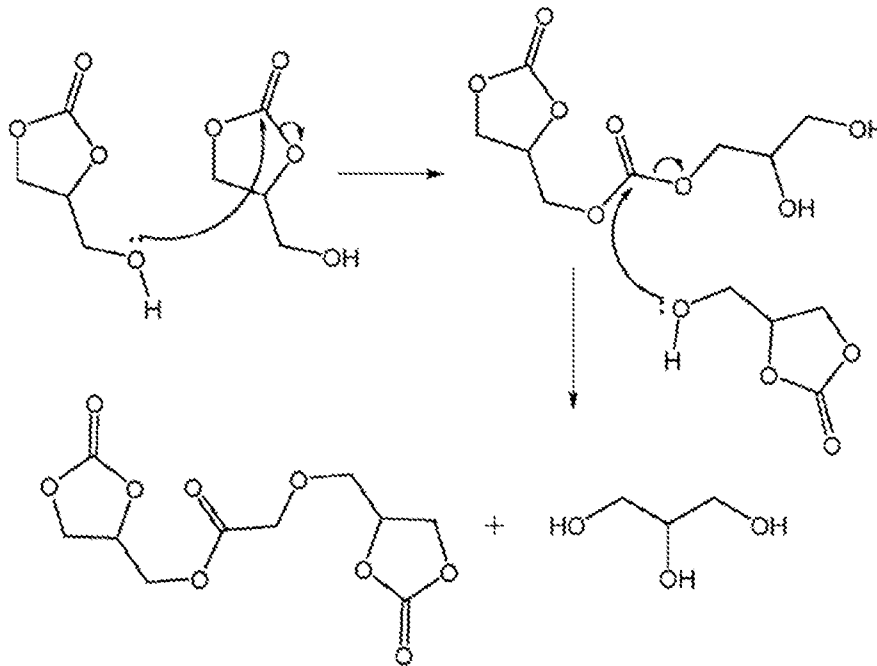
bomba de engranajes, preferiblemente una bomba de engranajes controlada por un medidor de flujo, para reciclar el GLC sin reaccionar extraído del evaporador de nuevo a la alimentación, preferiblemente en el que el reciclaje se realiza de manera continua.

5 [0084] Después de la formación de GLD, puede pasarse una corriente de efluente gaseoso del evaporador que comprende vapores de GLD a un condensador para condensar los componentes condensables de la corriente de efluente gaseoso. Entre los ejemplos de condensadores adecuados se incluyen condensadores de superficie enfriados por líquido, que pueden funcionar en flujo transversal, paralelo o a contracorriente. Los no condensables, por ejemplo, el subproducto de dióxido de carbono, pueden separarse utilizando un separador de gas-líquido aguas abajo del condensador.

10 [0085] Los vapores de CO₂ producidos por la reacción de descarboxilación pueden ser descargados a través de la bomba de vacío o alimentados en un depurador de CO₂ antes de ser transportados a procedimientos posteriores para su captura y eliminación adecuada. También puede utilizarse una trampa de condensación fría aguas arriba de la bomba de vacío para condensar cualquier vapor condensable restante que pueda ser perjudicial para la bomba de vacío.

15 [0086] Por lo tanto, una corriente de producto líquido de GLD puede recogerse en un recipiente. Opcionalmente, el producto de GLD puede someterse a purificación para eliminar subproductos no deseados y/o cualquier GLC sin reaccionar o promotor de descarboxilación que pueda haberse extraído de la mezcla de reacción en fase líquida junto con el GLD. Preferiblemente, la purificación final del GLD obtenido mediante el procedimiento de la invención se realiza mediante evaporación de película delgada. Tal como se entenderá, cualquier GLC sin reaccionar y promotor de descarboxilación obtenido como resultado de la purificación de GLD puede reciclarse de nuevo a una corriente de alimentación al evaporador, si se desea. Un subproducto que puede producirse como resultado de una reacción secundaria es el glicerol (GLY). El Esquema 4 a continuación muestra un posible mecanismo de reacción mediante el cual puede producirse GLY.

Esquema 4



30 [0087] Otra posibilidad es la reacción de GLD con cualquier GLY que pueda estar presente para formar diglicerol. El producto GLD puede aislarse de GLY, diglicerol y GLC sin reaccionar mediante separación utilizando destilación o evaporación de película delgada. Se puede utilizar cualquier columna de destilación reactiva adecuada siempre que tenga un número de etapas (por ejemplo, etapas ideales) proporcional a la separación deseada, por ejemplo, de 1 a 35 etapas de separación ideales. Tal como se entenderá, también se pueden emplear una o más etapas de separación para asegurar una separación adecuada del producto GLD del material en bruto. Cualquiera de los evaporadores de película delgada y agitada descritos anteriormente en este documento se puede utilizar convenientemente para la purificación del producto GLD mediante evaporación de película delgada. Cualquier glicerol que se aisle por medio de la separación se puede reciclar a un procedimiento de preparación de GLC, tal como el procedimiento de preparación de GLC preferido descrito a continuación. Como alternativa o adicionalmente, si se emplea glicerol como promotor de 40 descarboxilación, o un componente del mismo, en el procedimiento, entonces el glicerol se puede retroalimentar a la etapa de contacto i) del procedimiento, por ejemplo, como una corriente de alimentación para un evaporador de

película delgada y agitada empleado en el procedimiento. De manera similar, cualquier GLC sin reaccionar que se aisle después de la purificación del producto en bruto del procedimiento puede reciclarse de nuevo a la etapa de contacto i) del procedimiento, por ejemplo, como una corriente de alimentación para un evaporador de película delgada y agitada empleado en el procedimiento.

[0088] Se ha descubierto que el procedimiento de la presente invención produce solamente una formación menor de subproductos y es capaz de evitar por completo la producción de subproductos de alto peso molecular que son potencialmente dañinos para el equipo del procedimiento. Además de los descritos anteriormente, se ha descubierto que los subproductos menores de la presente invención toman la forma de oligómeros de glicerol de bajo peso molecular, por ejemplo, que tienen de 2 a 5 unidades monoméricas repetidas. Un ejemplo de un oligómero de glicerol de bajo peso molecular que tiene 5 unidades monoméricas repetidas se muestra en la Figura 1b. Tal como se entenderá, este subproducto puede, de hecho, reconvertirse y utilizarse como promotor de la descarboxilación en la reacción. Los oligómeros de glicerol también son útiles como aditivos de polímeros (por ejemplo, en poliésteres), aditivos alimentarios (como ésteres de poliglicerol), agentes antiespumantes, así como inhibidores de lutita en fluidos de perforación. Por lo tanto, estos subproductos de la presente invención pueden proporcionar ventajosamente una fuente de ingresos adicional por derecho propio y pueden aislarse de la mezcla de productos en bruto mediante las técnicas de separación que se describen en este documento.

[0089] Por lo tanto, en algunas realizaciones, el procedimiento de la presente invención también comprende la formación de un oligómero de glicerol que tiene de 2 a 8 unidades monoméricas, preferiblemente de 2 a 5 unidades monoméricas, como un subproducto menor. El rendimiento de este subproducto puede ser de 1 a 15 % en moles, preferiblemente de 1 a 10 % en moles, más preferiblemente de 1 a 5 % en moles. En algunas realizaciones, este subproducto se recicla a la reacción de descarboxilación para su uso como promotor de descarboxilación. En realizaciones alternativas, este subproducto se aísla de la mezcla de productos en bruto para su uso como un producto químico básico.

[0090] Tal como se entenderá, el procedimiento de la presente invención puede realizarse como un procedimiento discontinuo o preferiblemente como un procedimiento continuo. El funcionamiento en forma continua también se facilita debido a que no existe la necesidad de regeneración del catalizador o reemplazo del disolvente.

[0091] El procedimiento de la presente invención obvia ventajosamente la necesidad de un catalizador de descarboxilación que se ha empleado típicamente en los procedimientos de la técnica anterior. Esto es particularmente beneficioso en términos de simplificar el diseño del reactor, simplificar el aislamiento y la purificación del producto, reducir los costes de capital asociados con el suministro y mantenimiento de lechos de catalizador y también reducir los requisitos de mantenimiento y limpieza del equipo de procedimiento. Por lo tanto, para aprovechar al máximo los beneficios de la presente invención, no se utiliza ningún catalizador de descarboxilación para catalizar la reacción de descarboxilación. Preferiblemente, no se utilizan disolventes u otros diluyentes, distintos del promotor de descarboxilación, que pueden suministrarse con el reactivo de GLC. Tal como entenderá el experto en la materia, el uso de un disolvente difiere de la situación en la que se emplea un gas inerte en conexión con un evaporador, como en algunas configuraciones, analizadas anteriormente en este documento. Cuando se utiliza un disolvente en la presente invención, el disolvente es un disolvente inerte que no tiene hidrógenos activos, por ejemplo, polietilenglicol dimetil éter o dibencil éter.

[0092] Los inventores han descubierto que intentar lograr la descarboxilación y evaporación del producto GLD en ausencia de un catalizador dentro de un evaporador, tal como un evaporador de película delgada y agitada, por medios convencionales proporciona un bajo nivel de selectividad para GLD. En particular, se descubrió que las altas temperaturas requeridas para promover la descarboxilación térmica dentro del evaporador daban lugar a reacciones secundarias que conducían a la formación de subproductos no deseados, particularmente subproductos poliméricos, tales como polioles de poliéter hiperramificados sólidos, tal como se muestra en la Figura 1a. Estos subproductos pueden tomar la forma de depósitos sólidos dentro del evaporador, lo que puede conducir a un bajo rendimiento y mayores requisitos de limpieza del evaporador, así como en forma de contaminantes en el condensado/residuo líquido extraído del evaporador.

[0093] Por el contrario, al incluir un promotor de descarboxilación de acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que es posible preparar GLD con un alto rendimiento y una alta selectividad, evitando al mismo tiempo los problemas asociados con los procedimientos no catalíticos. En particular, se ha descubierto que la presencia del promotor de descarboxilación no sólo actúa para aumentar la selectividad hacia la descarboxilación de GLC, sino que también actúa como inhibidor de la autopolimerización de GLC, actuando como un terminador de cadena, aumentando así la selectividad hacia la formación de glicidol y reduciendo así sustancialmente la formación de subproductos poliméricos no deseados, tales como poligliceroles y poli(carbonato de glicerol). Al separar también el GLD formado en la fase líquida por evaporación de una manera sensible al calor, también se minimiza la descomposición y/o la formación de subproductos asociados con el producto GLD, mejorando aún más el rendimiento de GLD que se puede obtener a partir del procedimiento.

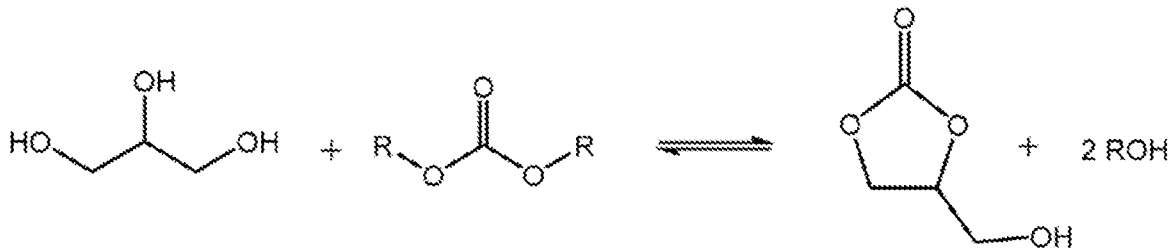
[0094] En realizaciones preferidas, el rendimiento de GLD en el procedimiento de la presente invención es al menos 60 % en moles, más preferiblemente al menos 70 % en moles, lo más preferiblemente al menos 75 % en moles,

medido usando RMN, por ejemplo, ¹H-RMN.

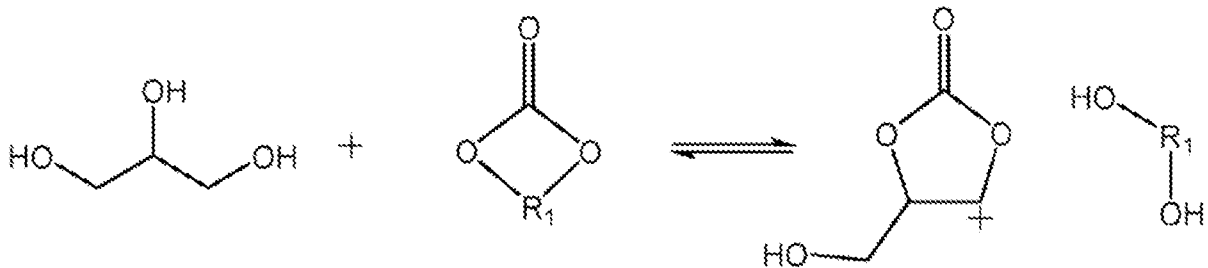
5 [0095] En otras realizaciones preferidas, el nivel de conversión de GLC es al menos 90 % en moles, preferiblemente al menos 95 % en moles, más preferiblemente al menos 98 % en moles. En algunas realizaciones donde se emplea un evaporador, este nivel de conversión se logra a través del reciclaje de GLC sin reaccionar obtenido del evaporador a la alimentación.

10 [0096] El GLC empleado en el procedimiento de la presente invención se puede preparar mediante procedimientos conocidos. En un ejemplo, el GLC se puede preparar a partir de la transesterificación de GLY y carbonato de dialquilo o carbonato de alquileno cíclico, tal como se ilustra a continuación en los Esquemas A y B.

Esquema A:



Esquema B:



15 [0097] Se cree que la pureza de la corriente de reactivo de GLC es importante para maximizar la conversión de GLC y la selectividad de GLD. Por lo tanto, se prefiere que una corriente de reactivo de GLC utilizada en la presente invención tenga la mayor pureza posible. Por ejemplo, se prefiere que la pureza de una corriente de reactivo de GLC utilizada en el procedimiento de la presente invención sea al menos del 95 %, más preferiblemente al menos del 96 %, incluso más preferiblemente al menos del 97 %, aún más preferiblemente al menos del 98 % y lo más preferiblemente que la corriente de reactivo de GLC tenga una pureza de al menos el 99 %, medida de acuerdo con HPLC.

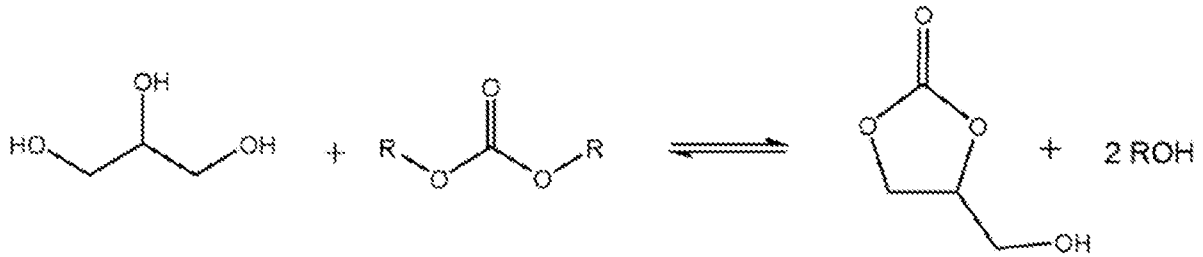
25 [0098] El GLC para su uso en la presente invención se encuentra fácilmente disponible de proveedores, tales como Innospec Colorado, EE. UU. y UBE Industries Ltd (Japón). Típicamente, los procedimientos para preparar GLC implican la carbonilación directa de glicerol. Otras rutas sintéticas comunes implican la transesterificación de carbonatos de dialquilo o carbonatos de alquileno cíclicos con glicerol.

30 [0099] Preferiblemente, el GLC utilizado en la reacción de descarboxilación de la presente invención se prepara mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

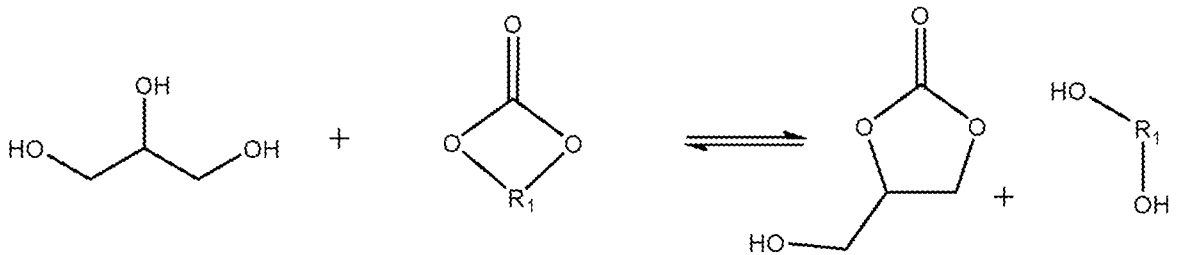
- 35 (i) poner en contacto y hacer reaccionar parcialmente una corriente de reactivo de glicerol con: a) una corriente de reactivo de carbonato de dialquilo, que comprende más del 80 % en peso de carbonato de dialquilo; y/o b) una corriente de reactivo de carbonato de alquileno cíclico, que comprende más del 80 % en peso de carbonato de alquileno cíclico, en una primera zona de reacción en presencia de un catalizador de transesterificación homogéneo;
- (ii) separar al menos una parte del subproducto alcohólico formado a partir de la reacción de carbonato de dialquilo y/o carbonato de alquileno cíclico con glicerol en la etapa (i) de la mezcla de reacción a fin de obtener una corriente de subproducto que contiene alcohol;
- 40 (iii) hacer reaccionar al menos una parte de los reactivos restantes en una segunda zona de reacción en presencia del catalizador de transesterificación homogéneo; y
- (iv) obtener una corriente de producto GLC.

45 [0100] El procedimiento para preparar GLC de acuerdo con el procedimiento anterior implica una reacción de transesterificación entre GLY y carbonato de dialquilo o carbonato de alquileno cíclico, lo que conduce a la formación de GLC y subproducto de alcohol, tal como se ilustra a continuación en los Esquemas C y D.

Esquema C:



Esquema D:

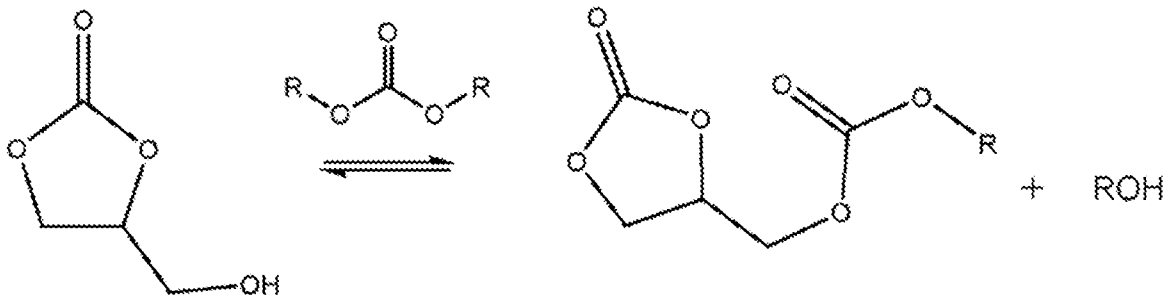


5

[0101] Al preparar GLC para su uso en el procedimiento de la presente invención, se ha descubierto que es ventajoso permitir inicialmente la acumulación de alcohol como subproducto después de la reacción de las corrientes de reactivos en la etapa (i) y antes de una etapa (ii) intermedia de eliminación de alcohol como subproducto. Las corrientes de GLY y carbonato de dialquilo normalmente no son miscibles, lo que da como resultado una mezcla de reacción bifásica, que se cree que limita la velocidad de reacción de los reactivos. Sin embargo, se ha descubierto que, después de la producción de alcohol como subproducto, la mezcla de reacción se vuelve monofásica, lo que se cree que es beneficioso para la velocidad de reacción y el grado de conversión de GLY. Además, se ha descubierto sorprendentemente que al incorporar una etapa intermedia (ii) de separación de alcohol como subproducto se mejora la conversión de GLY a GLC. También se ha descubierto que la conversión general es especialmente favorecida cuando la etapa de separación (ii) de alcohol como subproducto implica la destilación de la mezcla de reacción, tal como se analiza a continuación en el presente documento.

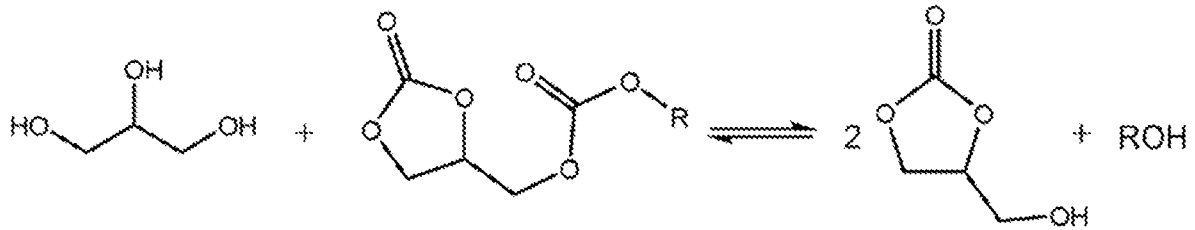
[0102] Paralelamente, también se ha descubierto que la selectividad para GLC en la reacción posterior en la etapa (iii) del procedimiento anterior que sigue a la etapa de separación de alcohol (ii) se puede aumentar al asegurar que la reacción posterior se realiza con eliminación continua del alcohol como subproducto. Se ha descubierto que al incorporar la eliminación continua en la etapa final de la reacción, la selectividad general para GLC aumenta. Sin limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que la formación de dicarbonato de glicerol tiene lugar más fácilmente en la reacción posterior en la etapa (iii) después de la etapa de separación de metanol (ii), tal como se ilustra en el Esquema E a continuación.

Esquema E:



[0103] Al emplear la eliminación continua de alcohol como subproducto en la reacción de la etapa final en la etapa (iii), se ha descubierto que el equilibrio se puede desplazar hacia la formación del GLC deseado, tal como se ilustra en el Esquema F a continuación.

Esquema F:



[0104] Por lo tanto, la combinación de la etapa de separación de alcohol como subproducto intermedio (ii) seguida de la eliminación continua de alcohol como subproducto en la etapa de reacción posterior (iii) puede maximizar tanto la conversión como la selectividad para GLC.

[0105] Se encuentran detalles adicionales del procedimiento preferido anterior para preparar GLC para su uso en la presente invención en el documento WO 2017/125759.

[0106] La presente invención también da a conocer un procedimiento para la preparación de óxido de propileno mediante la descarboxilación térmica de carbonato de propileno, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
 a) poner en contacto carbonato de propileno líquido con un promotor de descarboxilación, que tiene un punto de ebullición de al menos 160 °C a presión atmosférica y que consiste esencialmente en un monool alifático, un poliol alifático o mezclas de los mismos, para formar una mezcla en fase líquida;
 b) aplicar calor a la mezcla en fase líquida formada en la etapa a) para inducir la descarboxilación térmica del carbonato de glicerol; y
 c) separar el óxido de propileno formado en la etapa b) de la mezcla en fase líquida mediante evaporación del óxido de propileno; y
 en el que el procedimiento no comprende el uso de un catalizador de descarboxilación.

[0107] Tal como se entenderá, todas las realizaciones relacionadas con otros aspectos del procedimiento de la presente invención, incluyendo, por ejemplo, la naturaleza del promotor de descarboxilación y las condiciones de la reacción de descarboxilación, se aplican igualmente a este aspecto adicional de la presente invención.

[0108] La presente invención se describirá a continuación con referencia a los siguientes Ejemplos y Figuras, en las que:

La Figura 1a: muestra polioles de poliéter alifáticos hiperramificados como un subproducto sólido;

La Figura 1b: muestra un oligómero de glicerol que puede producirse como subproducto;

La Figura 2: es un diagrama esquemático que ilustra la descarboxilación de GLC para formar GLD de acuerdo con el procedimiento de la invención;

La Figura 3: es un gráfico que muestra el análisis de la composición del destilado formado durante la descarboxilación térmica de GLC en presencia del promotor de descarboxilación (GLY) en un evaporador operado a 230 °C y a 100 mbar a lo largo del tiempo;

La Figura 4: es un gráfico que muestra el análisis de la composición del destilado formado durante la descarboxilación térmica de GLC en presencia del promotor de descarboxilación (GLY) en un evaporador operado a 270 °C y presión atmosférica (1013 mbar) a lo largo del tiempo;

La Figura 5: es un gráfico que muestra el análisis de la composición del destilado formado durante la descarboxilación térmica de GLC en presencia del promotor de descarboxilación (GLY) en un evaporador operado a 230 °C y a varias presiones;

La Figura 6: es un gráfico que muestra el análisis de la composición del destilado formado durante la descarboxilación térmica de GLC en presencia del promotor de descarboxilación (GLY) en un evaporador operado a 250 °C y a varias presiones;

La Figura 7: es un gráfico que muestra el análisis de la composición del destilado formado durante la descarboxilación térmica de GLC en presencia del promotor de descarboxilación (GLY) en un evaporador operado a 270 °C y a varias presiones;

La Figura 8: es un gráfico que muestra el análisis de la composición del destilado formado durante la descarboxilación térmica de GLC en presencia de promotor de descarboxilación (GLY) en un evaporador operado a 100 mbar y a varias temperaturas;

La Figura 9: es un gráfico que muestra el análisis de la composición del destilado formado durante la descarboxilación térmica de GLC en presencia de un promotor de descarboxilación (GLY) en un evaporador operado a 500 mbar y a varias temperaturas; y

La Figura 10: es un gráfico que muestra el rendimiento acumulativo de GLD basado en la descarboxilación térmica de GLC en presencia de diferentes promotores de descarboxilación en un evaporador operado a 230 °C y a 100 mbar a lo largo del tiempo.

[0109] Tal como se ilustra en la Figura 2, una corriente de alimentación (15) mixta de carbonato de glicerol líquido

(GLC) y promotor de descarboxilación (DP) puede bombearse (P1), por ejemplo, por medio de una bomba de engranajes, a un evaporador de película delgada y agitada (E1) para calentar y separar el glicidol (GLD) formado por evaporación de acuerdo con el procedimiento de la presente invención. Antes de alimentarse al evaporador (E1), la corriente de alimentación (15) mixta de carbonato de glicerol líquido (GLC) y promotor de descarboxilación (DP) puede precalentarse por medio de un precalentador (H) para producir una corriente de alimentación mixta precalentada (16). El evaporador (E1) tiene preferiblemente la forma de un evaporador de película delgada y agitada vertical y cilíndrico con escobillas o palas.

[0110] Una vez que la corriente (16) mixta calentada de carbonato de glicerol líquido (GLC) y promotor de descarboxilación (DP) se introduce en el evaporador (E1), se distribuye uniformemente en la pared interior del evaporador (E1) mediante las palas/escobillas giratorias antes de que el espesor de la película crezca de manera que se desarrolle un flujo turbulento, lo que permite un flujo de calor óptimo a través del líquido y la transferencia de masa a la fase de vapor. Por ejemplo, en algunas configuraciones, el caudal volumétrico de la corriente de alimentación de líquido se incrementa de manera que el espesor de la película en las paredes interiores del evaporador (E1) excede el espesor del espacio libre entre las palas/escobillas y la pared interior del evaporador (E1), el movimiento de las palas/escobillas crea una onda de curva/arco en la película, lo que da lugar a un flujo turbulento.

[0111] El carbonato de glicerol (GLC) que se introduce en el evaporador (E1) experimenta una descarboxilación térmica en presencia del promotor de descarboxilación para formar glicidol (GLD) y dióxido de carbono. El glicidol (GLD) formado se evapora rápidamente a la fase gaseosa y se extrae en contracorriente o en paralelo al líquido que entra en el evaporador (E1) a presión reducida, proporcionada por la bomba de vacío (V). En configuraciones alternativas a la ilustrada en la Figura 6, el glicidol evaporado (GLD) puede ser expulsado del evaporador (E1) utilizando un gas portador inerte (por ejemplo, nitrógeno). También se extrae una corriente de efluente líquido (17) del evaporador (E1) que comprende material no volátil y carbonato de glicerol sin reaccionar (GLC), que puede recogerse en un recipiente colector (107). El carbonato de glicerol sin reaccionar (GLC) en el recipiente colector (107) puede reciclarse a la corriente de alimentación de carbonato de glicerol líquido (15) por medio de una bomba (P2), que es preferiblemente una bomba de engranajes.

[0112] Una corriente de efluente de glicidol gaseoso (GLD) (18) del evaporador (E1) se pasa posteriormente a un condensador (108) que condensa los vapores condensables, principalmente el producto de glicidol, para formar una corriente mixta de gas-líquido (19) que posteriormente se alimenta a un separador de gas-líquido (109). La parte gaseosa, que es principalmente dióxido de carbono, se extrae como corriente (20) del separador (109) y se pasa a través de una trampa de condensación fría (111) que condensa cualquier vapor condensable restante que pueda ser perjudicial para la bomba de vacío (V) ubicada aguas abajo. La corriente de desecho de dióxido de carbono (22) puede transportarse posteriormente a procedimientos aguas abajo para su captura y eliminación adecuada.

[0113] Una corriente líquida (21) correspondiente a un producto de glicidol en bruto se extrae del separador (109) y se almacena en el recipiente (110). El producto de glicidol en bruto en el recipiente (110) se puede pasar a una columna de destilación o a otro evaporador de película delgada y agitada para una purificación adicional. Cualquier impureza de carbonato de glicerol (GLC) o promotor de descarboxilación aislada después de la purificación también se puede reciclar de nuevo a la corriente de alimentación (15).

Ejemplos

Análisis de corrientes

[0114] La corriente de destilado se analizó mediante espectroscopia de RMN de ^1H mientras que el residuo se analizó mediante HPLC utilizando un detector de índice de refracción. El disolvente de RMN utilizado fue D_6 -DMSO, con acetonitrilo como patrón interno. La fase estacionaria utilizada para la HPLC fue una columna de ácidos orgánicos (Phenomenex Rezex ROA - Organic Acids H^+), la fase móvil fue acetonitrilo al 7,5 %, H_2SO_4 acuoso 0,5 mM y se empleó etilenglicol como patrón interno.

Ejemplo 1 - Descarboxilación térmica con evaporador de película limpia y reciclado de residuos

[0115] Se calentó un evaporador de vidrio de película limpia UIC DSL-5 hasta una temperatura de 230 °C utilizando calentadores con abrazaderas de banda de acero inoxidable y se conectó, por medio de una salida de contracorriente, a una bomba de vacío que se hizo funcionar para mantener el sistema a una presión de 100 mbar y se colocó una trampa fría antes de la bomba de vacío para eliminar la pérdida de producto. Una salida de residuos del evaporador estaba equipada con una bomba de engranajes y un regulador de contrapresión para eliminar el líquido residual de la parte inferior del evaporador, mientras que la salida de vapor en la parte superior del evaporador se conectaba a un condensador en espiral y un recipiente receptor al que se alimentaban los vapores del evaporador, en contracorriente con respecto a la alimentación de líquido. El recipiente receptor también incluía una bomba de engranajes de salida y una válvula reguladora de contrapresión.

[0116] El promotor de descarboxilación (GLY) y el GLC (3,3 kg) se mezclaron en una proporción molar de 75:25 y se alimentaron desde un recipiente de alimentación a la parte superior del evaporador a una velocidad aproximada de

1,2 kg/h utilizando una bomba y la velocidad del rotor del evaporador se ajustó a 400 RPM. Se empleó un reciclado continuo de los residuos en el recipiente colector de residuos al recipiente de alimentación bombeando directamente desde el recipiente colector de residuos al recipiente de alimentación para el evaporador utilizando una bomba de engranajes. También se añadió continuamente un suministro separado de promotor de descarboxilación (GLY) al recipiente de alimentación, a una velocidad de 180 g/h, para compensar la pérdida de promotor de descarboxilación del evaporador a través de la evaporación.

[0117] La composición del destilado obtenido en el recipiente receptor se midió repetidamente a lo largo del experimento, cuyos resultados se muestran en la Figura 3. Los resultados muestran que se mantuvo una concentración de glicidol de aproximadamente 60 % en moles durante el transcurso del experimento, siendo los componentes restantes GLC sin reaccionar y promotor de descarboxilación (GLY) que se evaporó de la mezcla de reacción en fase líquida con GLD. No se formaron subproductos sólidos en el evaporador y el rendimiento total de glicidol basado en GLC convertido fue del 73,9 %, sin el uso de un catalizador.

Ejemplo 2 - Descarboxilación térmica con evaporador de película limpia y reciclado de residuos

[0118] Se repitió el experimento según el Ejemplo 1, excepto que el evaporador se calentó hasta una temperatura de 270 °C y se hizo funcionar a presión atmosférica (1013 mbar) y la velocidad de adición de promotor de descarboxilación suplementario (GLY) al recipiente de alimentación fue a una velocidad de 120 g/h, para compensar la pérdida de promotor de descarboxilación del evaporador a través de la evaporación.

[0119] La composición del destilado obtenido en el recipiente receptor se midió repetidamente a lo largo del experimento, como en el Ejemplo 1, y los resultados se muestran en la Figura 4. Los resultados muestran que se mantuvo una concentración de glicidol de aproximadamente 80 % en moles durante el transcurso del experimento, con solo cantidades menores de GLC sin reaccionar y promotor de descarboxilación (GLY) contenidos en el destilado. La Figura 4 también muestra la velocidad de evaporación en el evaporador como una fracción de la alimentación total. Tal como se puede observar, la velocidad de evaporación aumenta y disminuye lentamente a lo largo del experimento. Una explicación para esta observación es que con el tiempo la cantidad de aducto precursor de GLC-promotor de descarboxilación aumenta y, a medida que este se acumula, la velocidad de producción y evaporación de glicidol también aumenta antes de reducirse a medida que la cantidad del aducto se reduce después de la descarboxilación para formar GLD.

Ejemplo 3 - Descarboxilación térmica con evaporador de película limpia sin reciclado de residuos

[0120] Se repitió el experimento según el Ejemplo 1, excepto que se probaron varias combinaciones diferentes de temperaturas del evaporador (230, 250 y 270 °C) y presiones (100, 250, 350 y 500 mbar) en una serie de experimentos y sin reciclado de residuo. Se evaluó la composición del destilado durante cada uno de los diferentes experimentos, y después de una sola etapa a través del evaporador, se determinó el grado de formación de GLD y el grado de evaporación del GLC sin reaccionar y del promotor de descarboxilación de la mezcla en fase líquida.

[0121] Las Figuras 5 a 7 muestran los resultados del análisis de la composición del destilado para una temperatura de evaporador particular en las diferentes presiones probadas. En cada una de las temperaturas de evaporador probadas, se observa una mejora en el rendimiento de GLD al aumentar la presión del evaporador de 100 mbar a 500 mbar. Los resultados también muestran que a temperaturas más bajas, la velocidad de destilación del promotor de descarboxilación (GLY) y GLC es más sensible a la presión que a temperaturas más altas. Por ejemplo, a una temperatura de evaporador de 230 °C (Figura 5) la cantidad de promotor de descarboxilación (GLY) que se destila disminuye del 27 % al 7 % al aumentar la presión de 100 a 500 mbar. En cambio, a una temperatura del evaporador de 270 °C (Figura 7), la cantidad de promotor de descarboxilación (GLY) que se destila disminuye solo un 3 % en el mismo intervalo de presión. También se observó que a una temperatura de evaporador de 270 °C, la velocidad de evaporación era muy alta cuando también se usaban presiones de evaporador bajas de 100 a 250 mbar y se observó cierta formación de subproductos sólidos no deseados en el evaporador.

[0122] La velocidad de evaporación para experimentos con temperaturas de evaporador de 230 °C y 250 °C (Figuras 5 y 6) también se registró durante esos experimentos y se puede observar una disminución general en la velocidad de evaporación a medida que aumenta la presión del sistema. Por ejemplo, a 230 °C, la velocidad de evaporación disminuye del 12 al 6 %, pasando de 100 a 500 mbar. El análisis de los residuos mostró que había entre 10 y 15 % en moles de GLD en el residuo, lo que indica que, en estas condiciones, no se evaporó todo el GLD formado en la película de líquido. Esto se puede atribuir a: i) un gradiente de temperatura que existe hacia abajo en la longitud del evaporador, lo que da como resultado una mayor tasa de producción de GLD hacia el fondo del evaporador, donde no hay tiempo suficiente para la evaporación antes de la extracción con el líquido residual; y ii) limitaciones de transferencia de masa a la evaporación como resultado de la presencia de promotor de descarboxilación y subproductos en la película de líquido.

[0123] Estos experimentos muestran que se puede lograr un buen nivel de rendimiento de GLD en un amplio intervalo de temperaturas y presiones y que las condiciones del sistema se pueden modificar fácilmente para mejorar aún más el rendimiento de GLD. Como estos experimentos se llevaron a cabo con una sola etapa a través del evaporador,

también se esperaría que los rendimientos se mejoraran aún más al incluir el reciclado de residuos. Una mayor cantidad de descarboxilación del aducto de GLC-promotor de descarboxilación formado se observa típicamente en la segunda "etapa" a través del evaporador.

5 Ejemplo 4: Descarboxilación térmica con evaporador de película limpia y velocidad de alimentación reducida

10 [0124] Se repitió el experimento según el Ejemplo 1, excepto que se probaron varias combinaciones diferentes de temperaturas de evaporador (200, 210 y 220 °C) y presiones (100 y 500 mbar) en una serie de experimentos, se redujo el caudal de alimentación hasta 0,3 kg/h y se realizaron experimentos sin reciclado de residuo. Se evaluó la composición del destilado, después de una sola "pasada" a través del evaporador, durante cada uno de los diferentes experimentos para determinar el grado de formación de GLD y el grado de evaporación de GLC sin reaccionar y promotor de descarboxilación de la mezcla en fase líquida.

15 [0125] Las Figuras 8 y 9 muestran los resultados del análisis de la composición del destilado se muestran para una presión de evaporador particular (100 mbar y 500 mbar, respectivamente) a lo largo de las diferentes temperaturas probadas, después de una sola "pasada" a través del evaporador. La evaporación de GLC no deseado se redujo sustancialmente en estos experimentos. Al cambiar la temperatura del evaporador de 230 °C (Ejemplo 3) a 220 °C y el caudal de alimentación de 1,2 kg/h (Ejemplo 3) a 0,3 kg/h, la composición de GLC en el destilado se redujo de 12 a 3 % en moles. Por lo tanto, estos experimentos muestran que se puede lograr un buen nivel de rendimiento de GLD a diferentes caudales de alimentación y temperaturas del evaporador y que las condiciones del sistema se pueden modificar fácilmente para mejorar aún más el rendimiento de GLD.

25 Ejemplo 5: Procedimiento discontinuo con evaporador de película limpia y reciclado de residuos utilizando diferentes promotores de descarboxilación

30 [0126] Se repitió el experimento según el Ejemplo 1, excepto que se mezclaron varios promotores de descarboxilación diferentes en una proporción molar de 75:25 (GLC: Promotor de descarboxilación) y la fuente de GLC contenía 5 % en moles de contaminante de glicerol. Además, el residuo de condensado del evaporador se recogió después de cada pasada de todo el reactivo de GLC desde el recipiente de alimentación a través del evaporador antes de reciclarse de nuevo al recipiente de alimentación para "pasadas" adicionales a través del evaporador hasta que no se recogió más destilado o era evidente la formación de sólidos en el evaporador. También se realizó un experimento adicional en el que la cantidad de promotor de descarboxilación (GLY) en la reacción en fase líquida inicial se redujo al 15 % en moles (GLC:GLY, 85:15). Los resultados se proporcionan en la Tabla 1 a continuación y en la Figura 10. Se observó cierta formación de sólidos con polietilenglicol-400 y polipropilenglicol-400. Esto puede atribuirse al mayor peso molecular de estos promotores de descarboxilación y dicha formación de sólidos puede reducirse adoptando una velocidad de evaporación baja.

Tabla 1

Promotor de descarboxilación	<u>Pasadas totales</u>	<u>Rendimiento de GLD</u>	<u>Promotor de descarboxilación total extraído al destilado</u>	<u>Formación de sólidos</u>
Tripropilenglicol	4	68,4 %	84,6 %	No
Tetraetilenglicol	7	66,4 %	8,5 %	No
Trietilenglicol monoetiléter	5	60,7 %	97,6 %	No
Polietilenglicol-400	2	49,0 %	5,4 %	Sí
Polipropilenglicol-400	5	65,9 %	3,8 %	Sí
Glicerol (75:25)	3	62,7 %	26,9 %	No
Glicerol (85:15)	4	66,2 %	31,3 %	No

40 [0127] Los resultados anteriores muestran que los diferentes promotores de descarboxilación según la presente invención son capaces de proporcionar rendimientos de GLD globales similares, en ausencia de cualquier catalizador. El cambio de la composición de la mezcla en fase líquida para reducir la cantidad de promotor de descarboxilación ("Glicerol (75:25)" frente a Glicerol (85:15)) en la misma se muestra en la figura 10 para conducir a una reducción en la velocidad inicial de formación de GLD. Sin embargo, se ha demostrado que se puede lograr un rendimiento de GLD global similar, aunque con un mayor número de "pasadas" a través del evaporador.

50

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de glicidol mediante descarboxilación térmica de carbonato de glicerol, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 5 a) poner en contacto carbonato de glicerol líquido con un promotor de descarboxilación, que tiene un punto de ebullición de al menos 160 °C a presión atmosférica y que consiste esencialmente en un monool alifático, un poliol alifático o mezclas de los mismos, para formar una mezcla en fase líquida;
- b) aplicar calor a la mezcla en fase líquida formada en la etapa a) para inducir la descarboxilación térmica del carbonato de glicerol; y
- 10 c) separar el glicidol formado en la etapa b) de la mezcla en fase líquida mediante evaporación del glicidol; y en el que el procedimiento no comprende el uso de un catalizador de descarboxilación; y en el que un promotor de descarboxilación se refiere a un agente, o agentes, que aumentan la selectividad de la reacción de carbonato de glicerol hacia la formación de glicidol mediante descarboxilación.
- 15 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el monool y/o poliol es acíclico, preferiblemente en el que el monool y/o poliol comprende uno o más grupos éter, más preferiblemente en el que el monool y/o poliol tiene una pluralidad de grupos éter y un grupo hidroxilo primario, incluso más preferiblemente en el que el poliol se selecciona entre polietilenglicol, polipropilenglicol y oligómeros de etilenglicol, propilenglicol y glicerol, incluso más preferiblemente en el que el poliol se selecciona entre oligómeros de etilenglicol, propilenglicol y glicerol, teniendo cada uno de 2 a 8 unidades monoméricas repetidas, preferiblemente de 2 a 5 unidades monoméricas repetidas, lo más preferiblemente en el que el poliol es un oligómero seleccionado entre tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, diglicerol, triglicerol y tetraglicerol.
- 20 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el poliol se selecciona entre polioles vecinales, preferiblemente polioles vecinales C₂-C₂₀, más preferiblemente polioles vecinales C₂-C₁₀, lo más preferiblemente polioles vecinales C₂-C₅, preferiblemente en el que:
- 25 i. el poliol vecinal se selecciona entre azúcares y alcoholes de azúcar, preferiblemente alcoholes de azúcar, preferiblemente en el que el poliol se selecciona entre glicerol y eritritol, más preferiblemente en el que el poliol es glicerol; o
- 30 ii. el poliol vecinal se selecciona entre etilenglicol, propilenglicol, 1,2-butanodiol y 2,3-butanodiol.
4. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el monool se selecciona entre monoéteres de polietilenglicol y polipropilenglicol o monoéteres de oligómeros de etilenglicol y propilenglicol, preferiblemente en el que el monool se selecciona entre éteres monometílicos o monoetílicos de polietilenglicol y polipropilenglicol, o éteres monometílicos o monoetílicos de oligómeros de etilenglicol y propilenglicol, más preferiblemente en el que el monool es monometil éter de trietilenglicol, monoetiléter de trietilenglicol, monometiléter de tripropilenglicol, monoetiléter de tripropilenglicol y monometiléter de tetraetilenglicol.
- 35 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el promotor de descarboxilación es una mezcla de un monool y un poliol; o en el que el promotor de descarboxilación consiste en el monool, el poliol o una mezcla de los mismos.
- 40 6. Procedimiento para la preparación de glicidol mediante descarboxilación térmica de carbonato de glicerol, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 45 a) poner en contacto carbonato de glicerol líquido con un promotor de descarboxilación, que tiene un punto de ebullición de al menos 160 °C a presión atmosférica y que consiste esencialmente en un monool, opcionalmente en combinación con un poliol alifático, para formar una mezcla en fase líquida, en el que el mono-ol es un grupo alquilhidroxilo C₁ a C₆, de cadena lineal o ramificada, sustituido con fenilo;
- 50 b) aplicar calor a la mezcla en fase líquida formada en la etapa a) para inducir la descarboxilación térmica del carbonato de glicerol; y
- c) separar el glicidol formado en la etapa b) de la mezcla en fase líquida mediante evaporación de glicidol; y en el que el procedimiento no comprende el uso de un catalizador de descarboxilación; en el que un promotor de descarboxilación se refiere a un agente, o agentes, que aumentan la selectividad de la reacción del carbonato de glicerol hacia la formación de glicidol mediante descarboxilación.
- 55 7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que el poliol está presente en combinación con el monool, y el poliol es, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, preferiblemente en el que el grupo hidroxilo del monool es un alcohol primario, más preferiblemente en el que el monool es alcohol bencílico.
- 60 8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el promotor de descarboxilación tiene un punto de ebullición de al menos 180 °C, más preferiblemente de al menos 200 °C, incluso más preferiblemente de 220 a 250 °C, a presión atmosférica; y/o en el que el promotor de descarboxilación está presente en la mezcla líquida formada en la etapa a) en una cantidad de 5 a 70 % en moles, preferiblemente de 10 a 40 % en moles, más preferiblemente de 15 a 35 % en moles, lo más preferiblemente de 20 a 30 % en moles, basado en la combinación de carbonato de glicerol y promotor de descarboxilación.
- 65

9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la formación de una película turbulenta de mezcla de reacción líquida, preferiblemente en el que la película turbulenta formada tiene un número de Reynolds mayor que 5.000, preferiblemente mayor que 7.500, más preferiblemente mayor que 10.000.
- 5 10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla se calienta hasta una temperatura de 125 °C a 300 °C, preferiblemente de 190 °C a 275 °C, más preferiblemente de 200 °C a 250 °C, incluso más preferiblemente de 210 °C a 240 °C y lo más preferiblemente de 215 °C a 235 °C, y/o;
- 10 i. en el que el procedimiento se lleva a cabo bajo presión subatmosférica, preferiblemente en el que el procedimiento se lleva a cabo a una presión inferior o igual a 20,0 kPa absolutos (200 mbar absolutos), más preferiblemente inferior o igual a 15,0 kPa absolutos (150 mbar absolutos), incluso más preferiblemente inferior o igual a 12,5 kPa absolutos (125 mbar absolutos) y lo más preferiblemente inferior o igual a 11,0 kPa absolutos (110 mbar absolutos); o
- 15 ii. en el que la evaporación en la etapa c) se facilita mediante un flujo de un gas inerte.
11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el calentamiento en la etapa b) y la evaporación del glicidol en la etapa c) se llevan a cabo en un evaporador provisto de una o más alimentaciones para introducir carbonato de glicerol líquido y el promotor de descarboxilación, preferiblemente en el que el carbonato de glicerol y el promotor de descarboxilación se combinan antes de ser alimentados al evaporador; y/o en el que una alimentación que comprende carbonato de glicerol líquido se precalienta antes de ser alimentada al evaporador, preferiblemente en el que la alimentación que comprende carbonato de glicerol líquido se precalienta hasta una
- 20 temperatura de 50 °C a 150 °C, preferiblemente de 65 °C a 135 °C, más preferiblemente de 75 °C a 125 °C.
12. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que el evaporador se suministra con una alimentación utilizada para proporcionar o complementar el contenido de promotor de descarboxilación en la mezcla líquida en el evaporador; y/o en el que el evaporador es un evaporador de película descendente, un evaporador de película ascendente, un
- 25 evaporador de película ascendente-descendente, un evaporador de película delgada y agitada, un evaporador de tubo largo, un evaporador de tubo corto, un evaporador de bandeja discontinua, un evaporador de efecto múltiple, un evaporador de tipo placa, un evaporador de compresión de vapor o un evaporador de circulación forzada, preferiblemente en el que el evaporador es un evaporador de película descendente, un evaporador de película ascendente, un evaporador de película delgada y agitada o un evaporador de circulación forzada, más preferiblemente
- 30 en el que el evaporador es un evaporador de película descendente, un evaporador de película delgada y agitada o un evaporador de circulación forzada, incluso más preferiblemente en el que el evaporador es un evaporador de película descendente o un evaporador de película delgada y agitada, lo más preferiblemente en el que el evaporador es un evaporador de película delgada y agitada.
- 35 13. Procedimiento, según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, **caracterizado** además **por** uno o más:
- i. en el que el evaporador se precalienta antes de ser alimentado con carbonato de glicerol y promotor de descarboxilación; y/o
- 40 ii. en el que el carbonato de glicerol líquido se introduce en el evaporador a un caudal controlado, preferiblemente en el que el carbonato de glicerol líquido se introduce en el evaporador a una velocidad que es mayor o igual que la velocidad de evaporación del glicidol formado en el evaporador, más preferiblemente en el que el caudal de alimentación de la alimentación que comprende carbonato de glicerol es de 0,001 a 0,250 kgm⁻² s⁻¹, preferiblemente de 0,005 a 0,050 kgm⁻² s⁻¹, más preferiblemente de 0,008 a 0,015 kgm⁻² s⁻¹; y/o
- 45 iii. en el que el evaporador está equipado con una salida para una corriente de condensado del evaporador y el procedimiento comprende además reciclar el carbonato de glicerol y/o el promotor de descarboxilación presente en la corriente de condensado a la alimentación o alimentaciones para el evaporador.
14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que se forma un oligómero de glicerol como subproducto menor del procedimiento, y el procedimiento comprende además utilizar el subproducto de oligómero de glicerol como promotor de descarboxilación en el procedimiento; y/o en el que se utiliza una bomba de engranajes para reciclar el carbonato de glicerol y/o el promotor de descarboxilación, y/o para utilizar un oligómero de glicerol como subproducto, dirigiéndolo desde un recipiente colector para la corriente de condensado a la alimentación para el evaporador.
- 50 15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento comprende además condensar los vapores que contienen glicidol obtenidos en la etapa c), preferiblemente en el que el procedimiento comprende además aislar el glicidol del producto de la condensación mediante destilación o mediante purificación por evaporación de película delgada; y/o en el que el procedimiento comprende además recuperar carbonato de glicerol sin reaccionar y/o promotor de descarboxilación y/o un oligómero de glicerol como subproducto del producto de la condensación por destilación o por purificación por evaporación de película delgada, preferiblemente en el que el
- 60 procedimiento es, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, y en el que el procedimiento comprende además reciclar carbonato de glicerol sin reaccionar recuperado y/o promotor de descarboxilación y/o dirigir el oligómero de glicerol como subproducto a la alimentación o alimentaciones del evaporador.
16. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** además **por** uno o más de:
- 65 i. en el que el procedimiento se hace funcionar como un procedimiento continuo; y/o
- ii. en el que la formación de glicidol se realiza mediante un aducto del polioliol y/o monoool con carbonato de glicerol; y/o

iii. en el que el rendimiento de glicidol es de al menos el 60 % en moles, más preferiblemente de al menos el 70 % en moles, incluso más preferiblemente de al menos el 75 % en moles, medido por RMN; y/o

5 iv. en el que se forma un oligómero de glicerol como subproducto menor del procedimiento, y en el que el rendimiento del oligómero de glicerol, basado en carbonato de glicerol, es de entre el 1 y el 15 % en moles, preferiblemente de entre el 1 y el 10 % en moles, más preferiblemente de entre el 1 y el 5 % en moles, medido por RMN.

10 17. Uso de un monool, un poliol o mezclas de los mismos, tal como se define en la reivindicación 1 o la reivindicación 6, preferiblemente tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 y 7, como promotor de descarboxilación para aumentar la selectividad de la reacción de carbonato de glicerol para la formación de glicidol; en el que la reacción de carbonato de glicerol para formar glicidol no comprende el uso de un catalizador de descarboxilación.

15 18. Uso de un monool, un poliol o mezclas de los mismos, tal como se define en la reivindicación 1 o la reivindicación 6, preferiblemente tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 y 7, como un inhibidor de polimerización en una descarboxilación térmica de carbonato de glicerol para formar glicidol, en el que la descarboxilación térmica de carbonato de glicerol para formar glicidol no comprende el uso de un catalizador de descarboxilación, preferiblemente en el que el monool, poliol o mezclas de los mismos inhibe la autopolimerización de carbonato de glicerol.

20

Figura 1a:

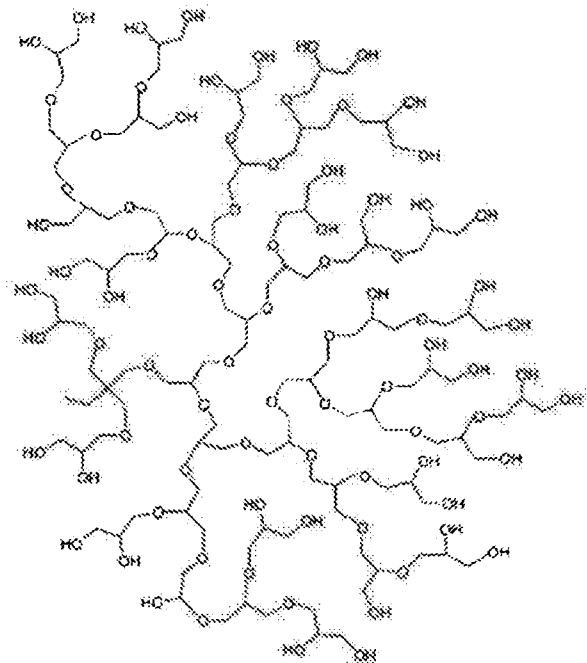


Figura 1b:

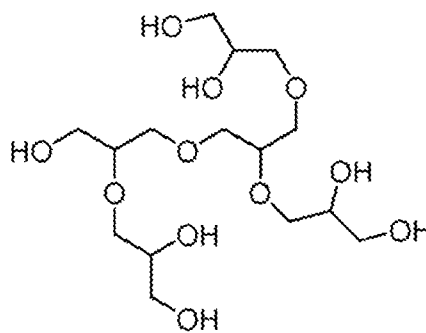


Figura 2:

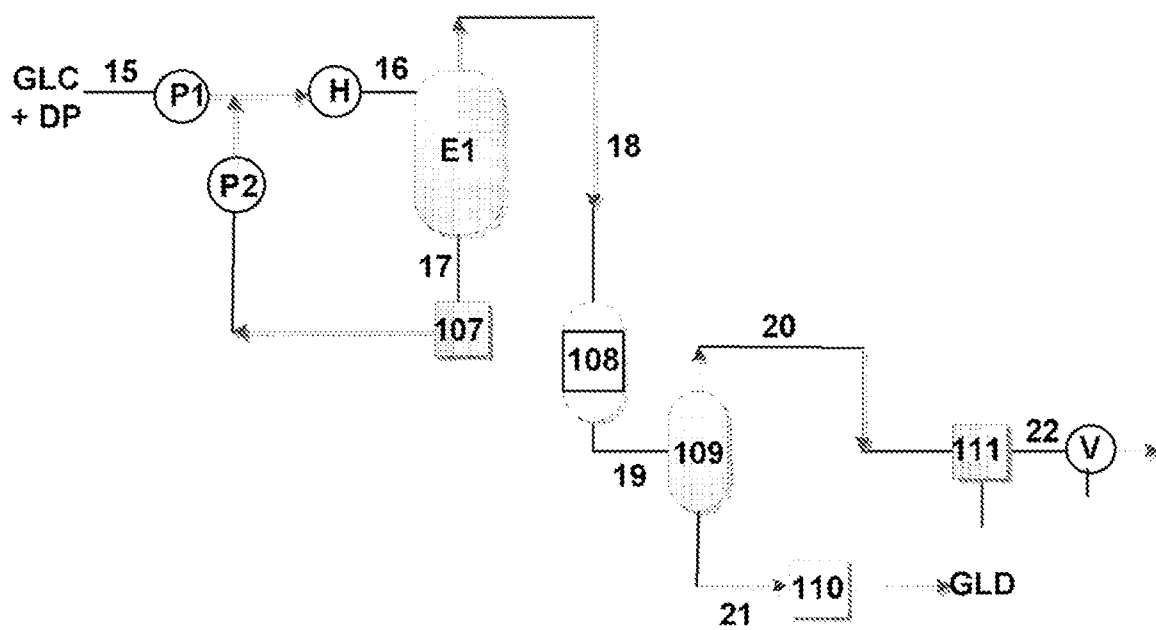


Figura 3:

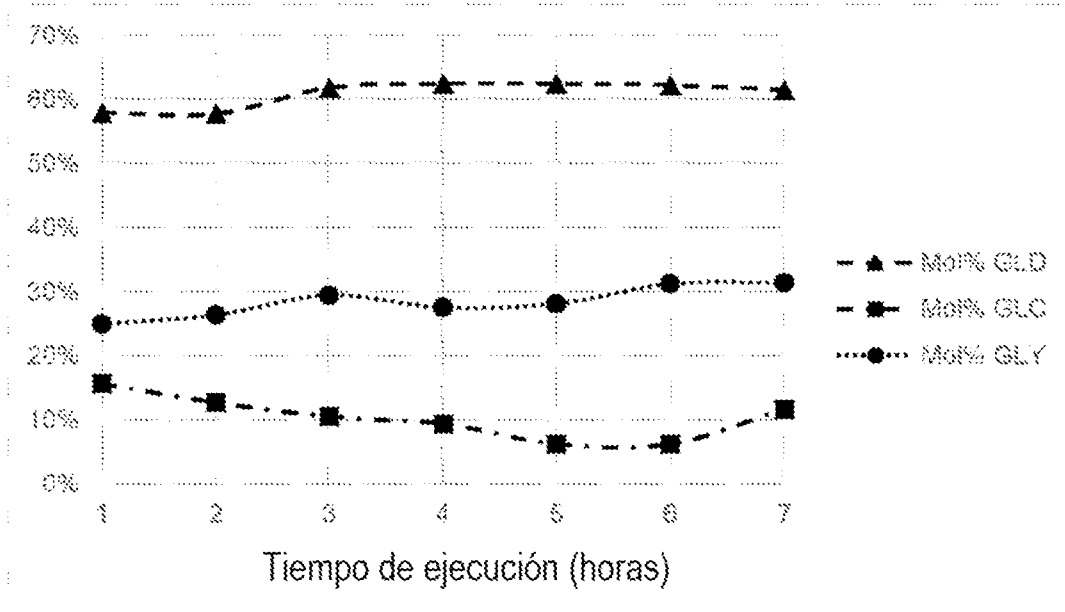


Figura 4:

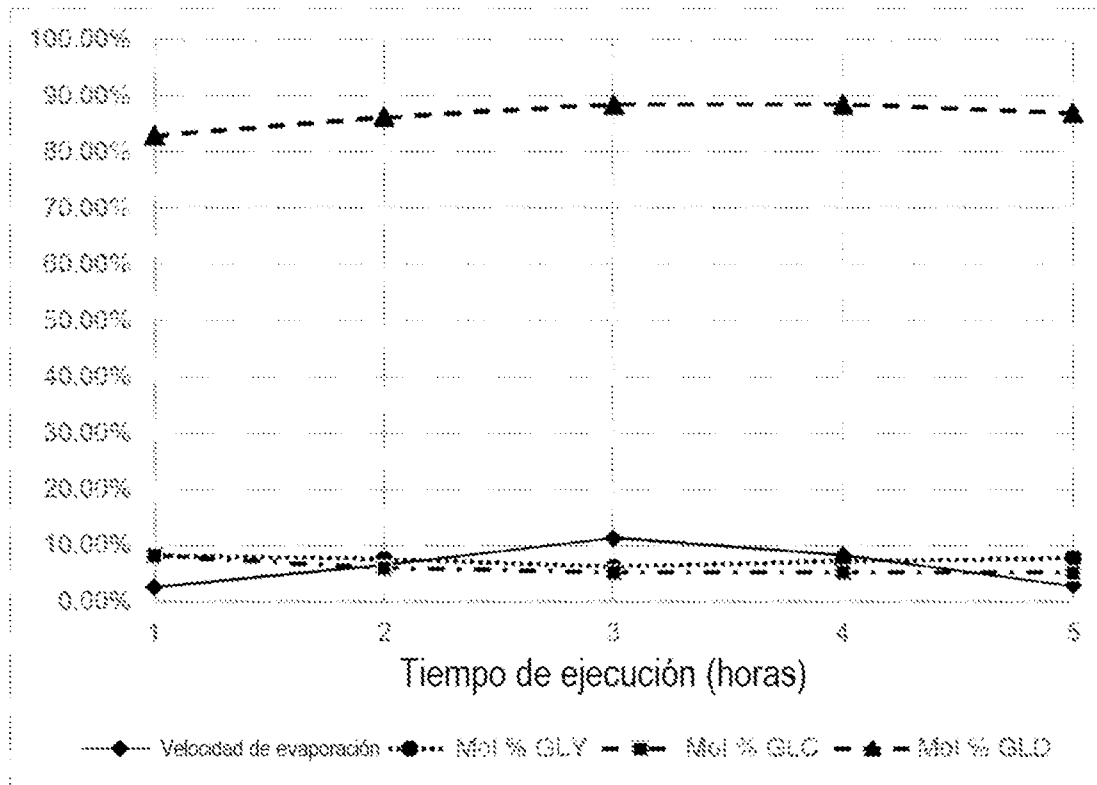


Figura 5:

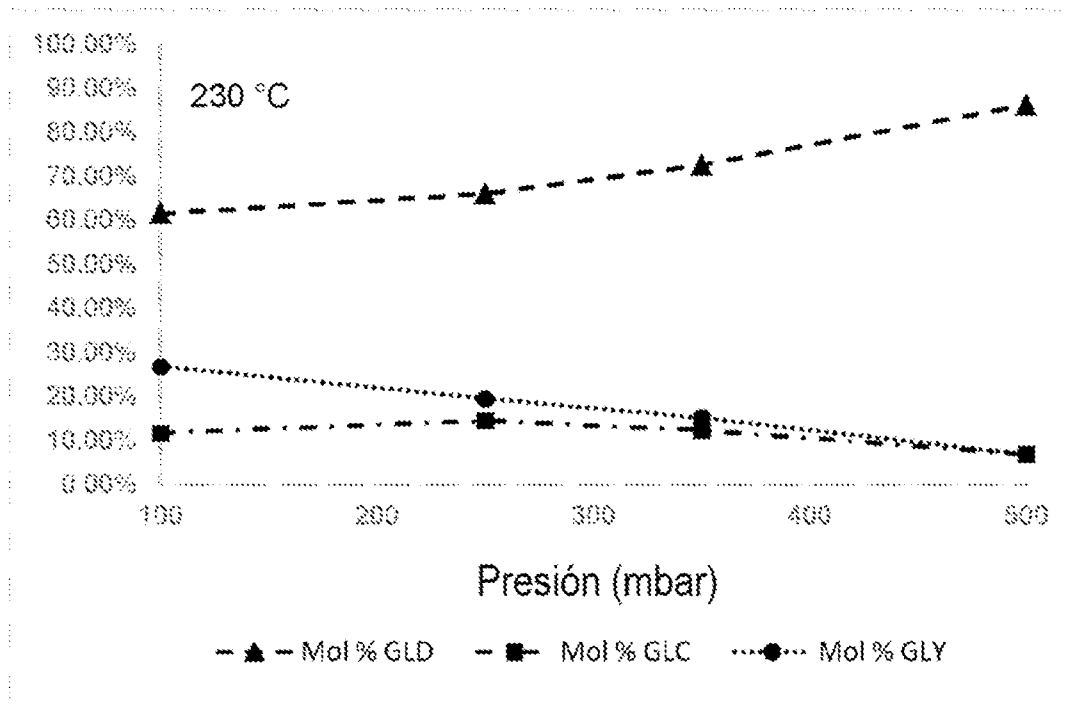


Figura 6:

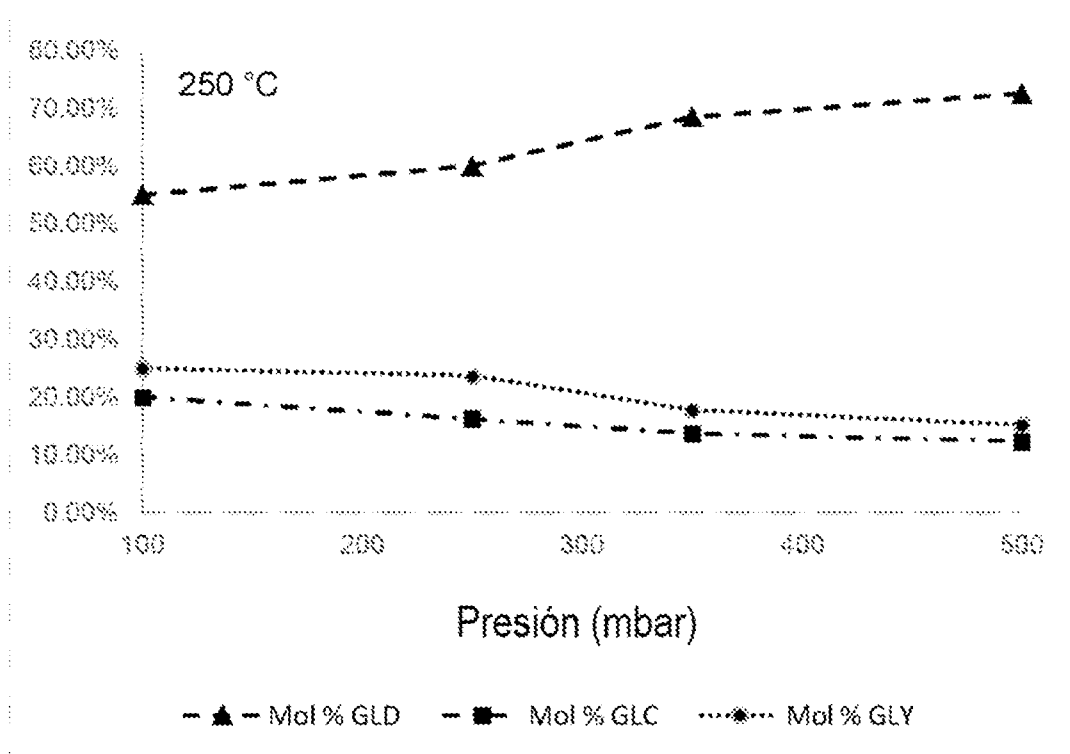


Figura 7:

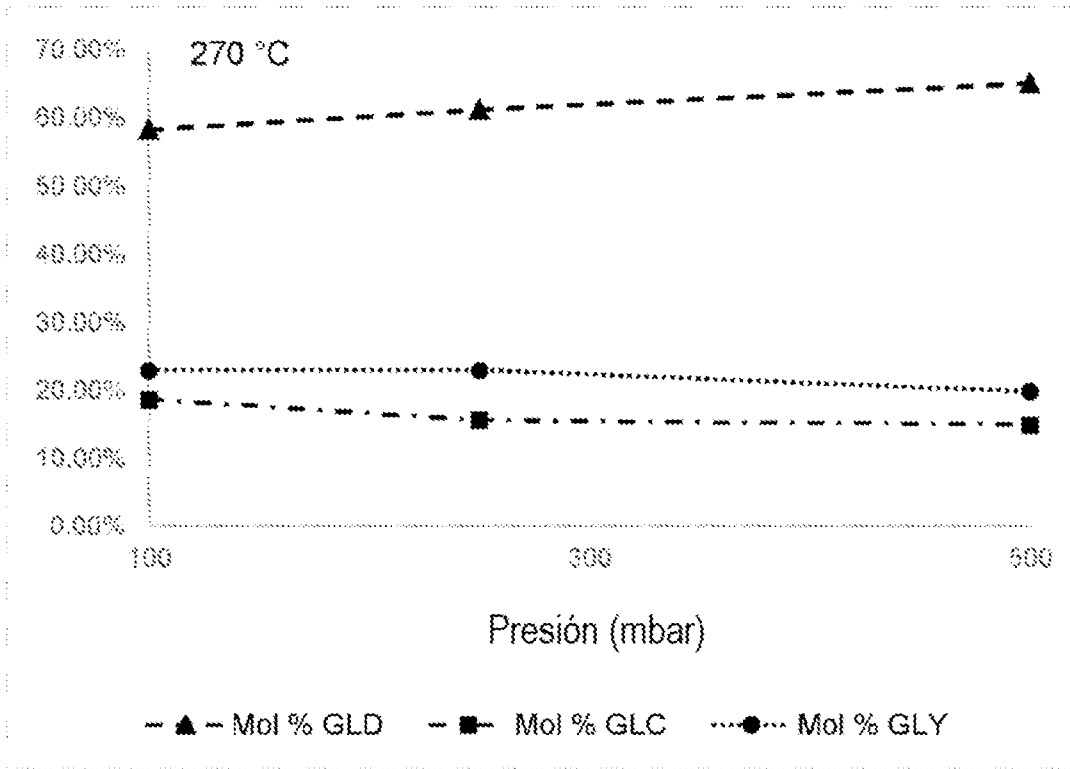


Figura 8:

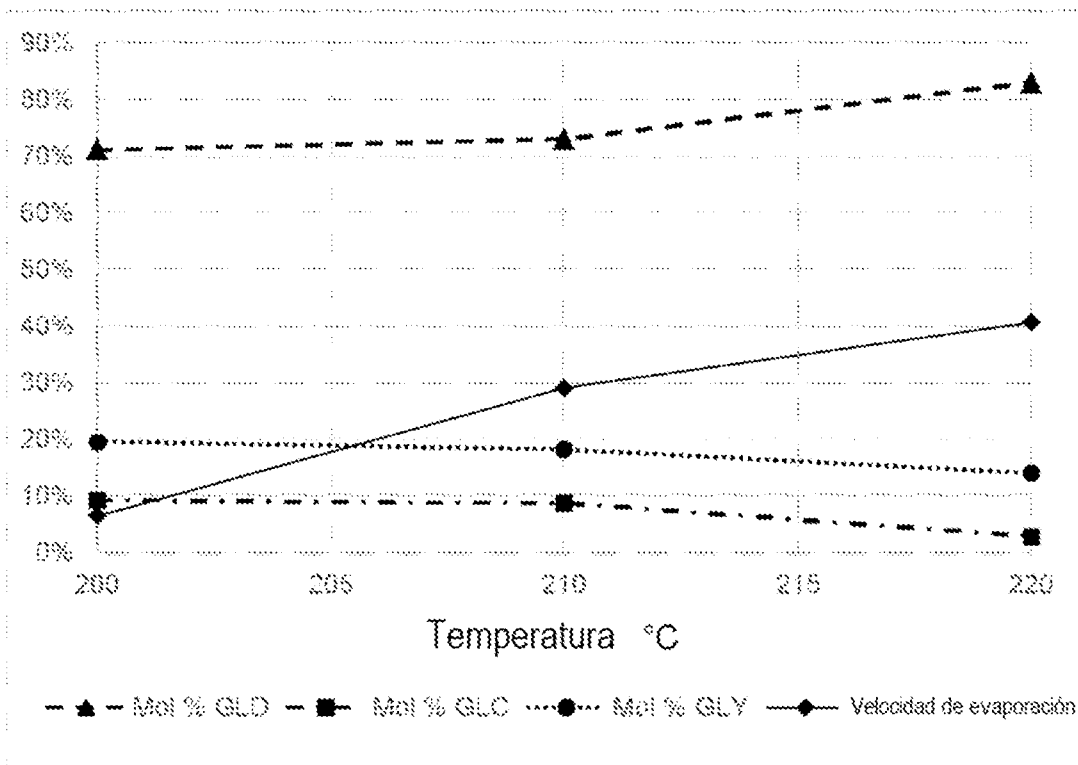


Figura 9:

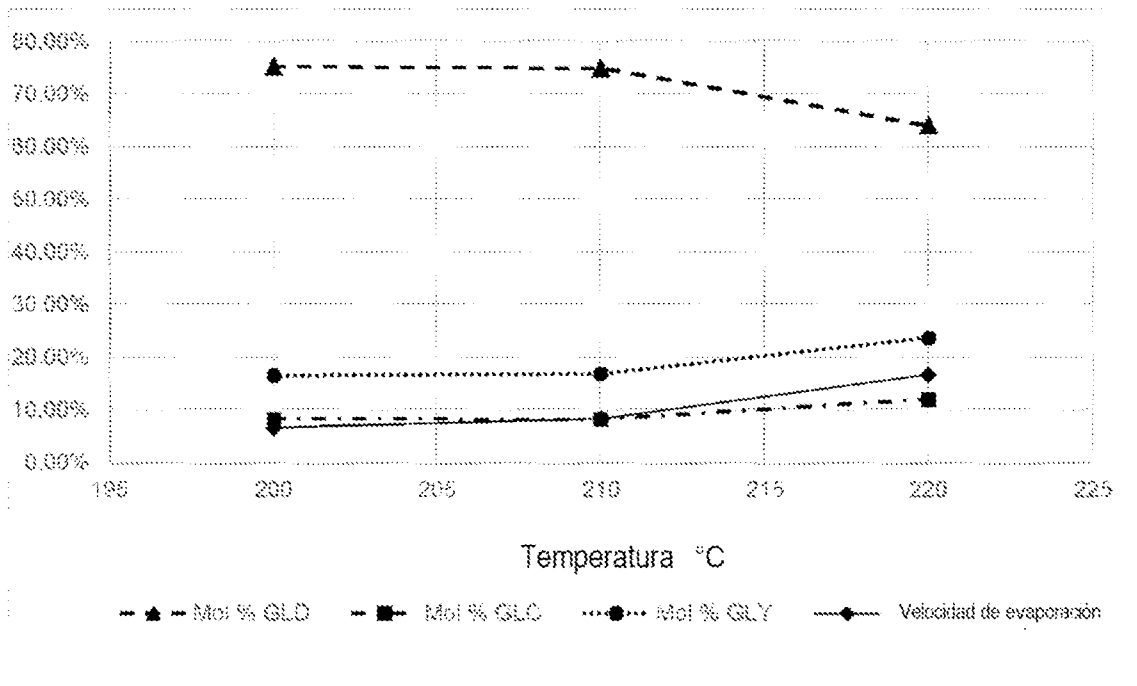


Figura 10:

