

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 865**

21 Número de solicitud: 201490020

51 Int. Cl.:

C07C 43/11 (2006.01)
C07C 41/00 (2006.01)
C07C 41/58 (2006.01)
C10L 10/02 (2006.01)
C10L 9/12 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

12.09.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.05.2014

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2011/070637

71 Solicitantes:

FUNDACIÓN TEKNIKER (100.0%)
Iñaki Goenaga, 5
20600 Eibar (Gipuzkoa) ES

72 Inventor/es:

DÍAZ MURUAGA, María;
BEOBIDE PACHECO, Garikoitz;
CARVAJO LUCENA, Ignacio;
BENITEZ FERNANDEZ, José Manuel;
MARTINEZ GOITANDIA, Amaia;
MARCAIDE RODRIGUEZ, Arrate y
ARANZABE GARCIA, Ana

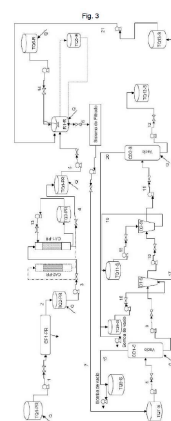
74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

54 Título: **Procedimiento de producción de aditivos oxigenados a partir de glicerina cruda**

57 Resumen:

Procedimiento de producción de aditivos oxigenados a partir de glicerina cruda, se refiere a un procedimiento para obtener aditivos oxigenados derivados de glicerina cruda, tales como los dos isómeros del di-terc-butil glicerol (DTBG) y el tri-terc-butil glicerol (TTBG), a partir de glicerina cruda y terc-butanol. El procedimiento comprende tres etapas esenciales definidas como: una primera etapa de purificación o pretratamiento de la glicerina cruda, una etapa posterior de reacción en un reactor discontinuo y hermético de la glicerina obtenida en la etapa anterior y terc-butanol en presencia de un catalizador y una última etapa de separación de los éteres de glicerol obtenidos como productos finales de reacción. Los éteres así obtenidos encuentran aplicación industrial como aditivos oxigenados de combustibles.



ES 2 459 865 A1

PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE ADITIVOS OXIGENADOS A PARTIR DE
GLICERINA CRUDA

DESCRIPCIÓN

5 **SECTOR TÉCNICO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener aditivos oxigenados derivados de glicerina cruda, mediante eterificación catalítica de la misma con terc-butanol en un reactor discontinuo y hermético. De los éteres formados, la presente invención se centra en la obtención de los dos isómeros del di-terc-butil glicerol (DTBG) y el tri-terc-butil glicerol (TTBG). Los éteres así obtenidos encuentran aplicación industrial como aditivos oxigenados de combustibles.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En el proceso de fabricación del biodiesel se genera como producto final de la reacción gran cantidad de glicerina de baja calidad que recibe el nombre de glicerina cruda. La cantidad de glicerina cruda que se genera es aproximadamente un 10% en peso de la cantidad de biocombustible producido.

Esta glicerina cruda posee un valor económico muy bajo, debido a la alta concentración de impurezas que presenta. El refinado completo de la glicerina cruda se encuentra condicionado por la economía de escala, así como por la existencia de procesos sencillos de purificación.

No obstante, los productores de biodiesel a gran escala sí refinan su glicerina cruda, con el fin de orientarla a los mercados alimentarios, farmacéuticos y cosméticos. Los tratamientos y procesos de refinado, a los cuales es sometida la glicerina cruda, dependen del rendimiento o grado de pureza comercial requerido. Estos procesos se basan en la filtración, la adición de sustancias químicas y el empleo de sistemas de destilación fraccionada a vacío. La glicerina empleada como materia prima en los mercados cosméticos, farmacéuticos, etc. debe presentar un elevadísimo grado de pureza (superior al 99,7%), por lo que la viabilidad de los costosos procesos de purificación se encuentra muy condicionada por la economía de escala, así como por los precios finales de venta de los productos obtenidos a partir de la misma.

Los productores de biodiesel a pequeña o moderada escala no pueden hacer frente a los altos costes de purificación de la glicerina cruda a través de procesos de destilación. Estas gliceras también pueden ser refinadas haciendo uso de métodos de filtración que requieren menores intensidades energéticas. Sin embargo, estos procesos alcanzan grados de pureza muy inferiores a los obtenidos a través de la destilación. La glicerina

filtrada, presenta un grado de pureza muy inferior al denominado grado de “pureza química”, requerido para los mercados enunciados.

El crecimiento exponencial en la producción mundial del biodiesel, en la última década, lleva asociada la aparición de grandes excedentes de glicerina cruda, de bajo valor económico. Por ello, en los últimos años, ha surgido un gran interés por encontrar nuevas soluciones económicamente viables, para el uso de glicerinas crudas procedentes de las plantas de producción de biodiesel.

Recientemente se han desarrollado estudios que ponen de manifiesto las buenas propiedades de los éteres terc-butílicos de glicerina como aditivos oxigenados de los combustibles, que permiten reducir las emisiones contaminantes. En la bibliografía asociada también se encuentra información sobre distintos procedimientos para la obtención de estos éteres a partir de glicerina. Hasta el momento existen diversos estudios que ponen de manifiesto la utilidad del isobuteno como agente eterificante. Estos informes permiten esperar buenos resultados también utilizando otros alcoholes como agentes eterificantes del proceso.

En la solicitud de patente WO 2009/117044, Barsa y colaboradores presentan un proceso de eterificación de glicerina utilizando isobuteno como agente eterificante.

En la solicitud de patente WO 2008/112910, Morgan presenta un proceso de eterificación de glicerina en continuo mediante un proceso de destilación reactiva, en la que la glicerina reacciona con un alcohol para obtener éter de glicerina en presencia de un catalizador situado en la zona de reacción de dicha columna de destilación. En este proceso la temperatura de reacción se fija en el intervalo entre 120 y 140 °C.

Srinivas y colaboradores en la solicitud de patente WO 2009/113079 describen un método para la obtención de éteres primarios de glicerol a temperaturas entre 60 y 300 °C y tiempos de reacción de entre 5 y 8 horas en un reactor en continuo agitado. Para su utilización, el catalizador es activado utilizando ácido sulfúrico y los productos finales obtenidos en la reacción se extraen de la corriente de salida mediante extracción con agua.

Por otra parte, Essayem y colaboradores en la solicitud de patente WO 2009/141564 presentan un método para la obtención de éteres en la misma etapa que la transesterificación en la que se obtiene el biodiesel.

Se han descrito procesos para la obtención de aditivos de combustible a partir de glicerina, pero en todos ellos, la glicerina de la que se parte tiene una pureza superior al 90%, tratándose por tanto de glicerina purificada y no de la mezcla de glicerina cruda directamente obtenida como subproducto del proceso de producción del biodiesel.

Por tanto sería deseable proporcionar un procedimiento para la obtención de aditivos de combustible a partir de la mezcla de glicerina cruda, es decir, un procedimiento adaptado a la utilización como reactivo de partida de la glicerina cruda obtenida directamente del procedimiento de producción del biodiesel, esto es, sin necesidad de utilizar glicerina con un grado de pureza superior al 90%.

La gran mayoría de los procesos existentes utilizan isobuteno como agente eterificante de la glicerina (como por ejemplo en WO 2009/117044). También se han descrito procedimientos en los que el agente eterificante es el terc-butanol con relaciones molares grandes (como por ejemplo en WO 2009/113079) por lo que el consumo del agente eterificante es grande y por tanto, la rentabilidad de los procesos industriales resulta menos económica.

Por tanto, también sería deseable proporcionar un procedimiento para la obtención de aditivos de combustible en el que a igual o similar eficiencia productiva el agente eterificante se utilizase en una relación molar inferior, suponiendo por tanto un ahorro en el consumo de este agente y en general una rentabilidad del proceso general superior.

Además, los procesos descritos en el estado de la técnica se realizan a elevadas temperaturas (como por ejemplo en WO 2008/112910) lo cual implica un gasto de energía elevado. Por tanto, sería deseable proporcionar un procedimiento para la obtención de aditivos de combustible que se pudiese llevar a cabo a temperaturas moderadas.

Asimismo, los procesos descritos en el estado de la técnica se llevan a cabo en un tiempo de 5 h (como por ejemplo en WO 2009/113079). Por tanto, sería deseable reducir el tiempo del proceso para que el mismo resulte más rentable a nivel industrial.

Los procesos descritos en el estado de la técnica se realizan en continuo, por ejemplo en columnas de destilación en las que se encuentra un catalizador situado en bandejas o platos (como por ejemplo en WO 2008/112910). También se han descrito procedimientos en los que la reacción se lleva a cabo en reactores agitados y en continuo (como por ejemplo en WO 2009/113079) lo cual precisa de la utilización de equipos auxiliares para aumentar la presión y conlleva una disminución en el rendimiento global del proceso, puesto que se producen pérdidas del alcohol.

Por tanto, sería deseable proporcionar un procedimiento en el que se disminuyeran las pérdidas de alcohol, para hacer más eficiente y rentable el proceso a nivel industrial.

En el estado de la técnica anterior, la activación del catalizador tiene lugar utilizando ácido sulfúrico (ver por ejemplo WO 2009/113079). Así pues, sería deseable proporcionar un proceso mediante el cual la activación no necesitase la utilización de un ácido para disminuir los riesgos asociados a su manejo.

Asimismo, el proceso de separación del producto final descrito en el estado de la técnica se realiza mediante una extracción con agua para separar el producto deseado de la corriente de salida del reactor (ver por ejemplo WO 2009/113079) lo cual impide que la materia prima no-reaccionada se pueda reutilizar y que los rendimientos de obtención de producto final sean buenos.

Por tanto, sería deseable proporcionar un proceso en el que la etapa de separación del producto final permita establecer un proceso de residuo-cero y mejorar, a su vez, el rendimiento global de obtención del aditivo oxigenado.

Existen procedimientos descritos en el estado de la técnica que llevan a cabo la producción de biodiesel y la eterificación de la glicerina en una sola etapa de reacción lo que hace que el proceso sea poco controlable (ver por ejemplo WO 2009/141564).

Por tanto, sería deseable proporcionar un proceso en el que la eterificación de la glicerina tenga lugar en una etapa diferente a la de producción del biodiesel para poder ejercer un mejor control de la reacción.

En definitiva existe una necesidad en el estado de la técnica, que a su vez, permita reducir el consumo de reactivos y energía, y la cantidad de residuos (o el desecho de materia prima no reaccionada o de subproductos de reacción).

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener aditivos oxigenados derivados de glicerina cruda, adaptado para la obtención selectiva de éteres de glicerol.

De los éteres formados, la presente invención se centra en la obtención de los dos isómeros del di-terc-butil glicerol (DTBG) y el tri-terc-butil glicerol (TTBG), a partir de glicerina cruda y terc-butanol en presencia de un catalizador idóneo, que presenta ventajas de eficiencia y rendimiento superiores a los descritos en el estado de la técnica.

El procedimiento de la presente invención comprende tres etapas esenciales definidas como: una primera etapa de purificación o pretratamiento de la glicerina cruda, una etapa posterior de reacción, de la glicerina purificada obtenida en la etapa anterior con terc-butanol en presencia de un catalizador y una última etapa de separación o extracción de los éteres de glicerol obtenidos como productos finales de reacción.

El problema técnico solucionado en la presente invención es la provisión de un procedimiento de obtención de determinados éteres de glicerol que utilizando como materia de partida la glicerina cruda presenta importantes ventajas en relación a la eficiencia y rendimiento del proceso.

Dichas ventajas de eficiencia y rendimiento del proceso se consiguen a través de las siguientes características de proceso:

5 - Utilización de menores contenidos de agente eterificante, terc-butanol, como consecuencia de llevar a cabo la etapa de reacción en un reactor discontinuo y hermético, que evita las pérdidas por evaporación del agente eterificante, y recirculación del agente no reaccionado. De esta manera se logran ahorros del 50% del agente eterificante necesario.

10 - Reutilización del catalizador necesario en la etapa de reacción, como consecuencia de realizar una purificación de la glicerina como parte integrante del proceso así como de incluir una etapa de lavado del catalizador, que permite utilizar el mismo catalizador hasta 10 ciclos consecutivos con un rendimiento de obtención de los productos objetivo de la presente invención similar al del primer ciclo.

- Eliminación del uso de ácido sulfúrico o agentes similares para la activación del catalizador, y

15 - Separación y extracción de los éteres de glicerol deseados a través de procesos sucesivos de destilación y extracción líquido-líquido que mejoran el rendimiento de obtención de los productos objetivo de la presente invención y permiten la reutilización de toda la materia prima no convertida en el producto objeto del proceso.

20 A los efectos de la presente invención, se entiende por “glicerina cruda”, la glicerina obtenida como subproducto de los procesos de producción industrial de biodiesel. Es por tanto un subproducto glicerinoso no purificado que presenta un contenido en glicerol superior al 75% y que contiene además agua en cantidad no superior al 10%, cenizas en cantidad inferior al 10% e iones en disolución en concentraciones de entre 5.000 y 30.000 ppm de Na^+ y K^+ además de partículas de sustancia oleosa no miscible en suspensión.

25 El término “glicerina purificada” se refiere al producto de glicerina purificado a través de la etapa primera de purificación de la glicerina cruda de acuerdo con la presente invención, que presenta un contenido en glicerina de entre el 80 y el 95% con una concentración en iones Na^+ y K^+ menor de 3000 ppm, y un contenido en humedad inferior al 6% y que no presenta materia oleosa en suspensión perceptible.

30 El término “reactor discontinuo hermético” se refiere a un reactor en el que se carga una cantidad de alimentación y se deja reaccionar durante el tiempo de reacción. Una vez ha transcurrido ese tiempo se carga de nuevo otra cantidad de alimentación. Esta operación se repite de manera sucesiva. Comprende además un cierre impermeable o cualquier sistema (tal como una columna de refrigeración) que evita las fugas de reactivos en fase
35 líquida o en fase vapor de su interior. Un ejemplo de este reactor sería un recipiente cilíndrico con fondo cónico que facilita su vaciado, con tapa superior con cierre hermético

que evita las pérdidas de agente eterificante y de intermedios de reacción y un agitador. Otro ejemplo sería un reactor con las mismas características geométricas y con un agitador con una columna de refrigeración situada en la parte superior del mismo por la que circule un líquido refrigerante (por ejemplo agua) a una temperatura tal que evite las fugas por evaporación del agente eterificante y de intermedios de reacción.

El término “catalizador ácido” se refiere a un catalizador homogéneo o heterogéneo cuyos sitios activos presentan una naturaleza ácida prótica. Particularmente, se refiere a una “resina de intercambio iónico”. Ejemplos incluyen, entre otros, Zeolita BEA-CP814E, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Ácido sulfúrico, Zeolita ZSM-5, Zeolita CBV-2314, Montmorillonita KSF y Montmorillonita KP10.

Es por tanto un objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de éteres de glicerol di-terc-butil-glicerol (DTBG) y tri-terc-butil-glicerol (TTBG) a partir de glicerina cruda y terc-butanol que comprende una etapa de purificación de la glicerina, seguida de reacción entre la glicerina y el terc-butanol en presencia de un catalizador y separación y recuperación de los éteres de glicerol.

Es también un objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de en particular éteres de glicerol di-terc-butil-glicerol (DTBG) y tri-terc-butil-glicerol (TTBG) a partir de glicerina cruda y terc-butanol cuya etapa de purificación comprende una etapa de centrifugación de la glicerina cruda para separar impurezas no miscibles (compuestas principalmente por materia orgánica no glicerinosa o MONG) y una segunda etapa de tratamiento con una resina de intercambio iónico para eliminar los iones alcalinos de la glicerina.

Es también un objeto adicional de la presente invención un procedimiento para la obtención en particular de éteres de glicerol di-terc-butil-glicerol (DTBG) y tri-terc-butil-glicerol (TTBG) a partir de glicerina cruda y terc-butanol en el cual el catalizador utilizado tanto en la etapa de purificación como de reacción es una resina de intercambio iónico que se activa previo a su utilización a través de un lavado con metanol o etanol y posterior secado.

Es también un objeto adicional de la presente invención un procedimiento para la obtención de en particular éteres de glicerol di-terc-butil-glicerol (DTBG) y tri-terc-butil-glicerol (TTBG) a partir de glicerina cruda y terc-butanol en el cual la resina de intercambio iónico utilizada se regenera mediante un lavado con, preferentemente, ácido clorhídrico tras la etapa de purificación.

Es también un objeto adicional de la presente invención un procedimiento para la obtención de en particular éteres de glicerol di-terc-butil-glicerol (DTBG) y tri-terc-butil-glicerol (TTBG) a partir de glicerina cruda y terc-butanol, cuya etapa de separación

comprende una primera destilación a vacío seguida de una primera extracción con disolvente pentano o heptano, seguida de una segunda extracción líquido-líquido con agua y una segunda destilación que permite recuperar y reutilizar los productos finales de reacción, DTBG y TTBG.

5 Es también un objeto adicional de la presente invención un procedimiento para la obtención de en particular éteres de glicerol di-terc-butil-glicerol (DTBG) y tri-terc-butil-glicerol (TTBG) a partir de glicerina cruda y terc-butanol que adicionalmente permite recuperar el catalizador a través de una etapa de filtrado, lavado y secado.

Es también un objeto adicional de la presente invención un procedimiento para la
10 obtención de en particular éteres de glicerol di-terc-butil-glicerol (DTBG) y tri-terc-butil-glicerol (TTBG) a partir de glicerina cruda y terc-butanol que permite recuperar el terc-butanol para su posterior utilización en el procedimiento de la invención a través de la adición de preferentemente óxido de calcio (CaO) a la solución de terc-butanol-agua y posterior destilación.

15 Es también un objeto adicional de la presente invención un procedimiento para la obtención de en particular éteres de glicerol di-terc-butil-glicerol (DTBG) y tri-terc-butil-glicerol (TTBG) a partir de glicerina cruda y terc-butanol en el cual el rendimiento de obtención de DTBG es de entre el 11 y el 13%.

Es finalmente un objeto de la presente invención el uso de los éteres de glicerol
20 obtenidos a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con el procedimiento de la presente invención como aditivos oxigenados para combustibles diesel.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Isómeros de DTBG y molécula de TTBG

25 Figura 2. Reacciones de formación del MTBG, DTBG y TTBG

Figura 3. Diagrama del proceso de reacción

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Tal y como se ha descrito anteriormente, la presente invención se refiere a un
30 procedimiento para obtener aditivos oxigenados derivados de glicerina cruda, adaptado para la obtención selectiva de éteres de glicerol seleccionados del grupo que consiste en los dos isómeros del di-terc-butil glicerol (DTBG) y el tri-terc-butil glicerol (TTBG), (Figura 1), a partir de glicerina cruda y terc-butanol.

El proceso de la presente invención se divide en tres etapas principales: fase de
35 pretratamiento o purificación, fase de reacción y fase de separación. Se ilustra en la Figura 3 un esquema del proceso de la presente invención.

En la primera fase se lleva a cabo la purificación de la glicerina cruda. Esta glicerina proviene directamente del proceso de fabricación del biodiesel (transesterificación). Contiene humedad, materia orgánica no glicerinosa (MONG), materia oleosa de densidad menor que la glicerina e iones disueltos (principalmente Na^+ y K^+ procedentes del proceso de transesterificación previo). Estas impurezas deben ser eliminadas ya que afectan directa y negativamente a la reacción de eterificación de la glicerina que tendrá lugar.

En la segunda fase se desarrolla la reacción de eterificación. En ella, la glicerina, en presencia de un catalizador, como por ejemplo, Amberlyst 15, reacciona con el agente eterificante, terc-butanol para dar, en reacciones en serie, mono-éteres, di-éteres y tri-éteres de glicerina, preferiblemente di-éteres, en particular, DTBG.

En la tercera fase se aíslan los productos objetivo del proceso, di-éteres y tri-éteres de glicerol, mediante procesos sucesivos de destilación y extracción líquido-líquido. Además, las corrientes compuestas por materia prima no reaccionada (terc-butanol, glicerina) y subproductos (isómeros de MTBG) pueden recuperarse sucesivamente para su posterior reutilización en la etapa de reacción.

Fase de Purificación:

En primer lugar se realiza una centrifugación de la glicerina cruda en la que se eliminan las partículas de sustancia oleosa menos densa de la glicerina. Esta centrifugación se realiza en una centrífuga (p.ej modelo Digicen de la casa comercial Orto Alresa) a una temperatura de la glicerina de entre 45 y 75 °C, preferiblemente, entre 50 y 70°C para facilitar la separación de las fases por reducción de la viscosidad de la glicerina.

De esta centrífuga se obtienen dos corrientes, una formada por la glicerina centrifugada limpia y otra formada por la materia oleosa separada que se deshecha.

Posteriormente tiene lugar la adsorción de los iones alcalinos mediante el empleo de una resina de intercambio iónico por donde se hace pasar la corriente de glicerina centrifugada limpia. La resina empleada que ha proporcionado mejores resultados es Amberlyst 15 (Rohm and Haas), aunque se han probado otras opciones, tales como: Zeolita BEA (H-Form), tamiz molecular comercial, hidrotalcita, sepiolita 60/120, sepiolita 15/30, alúmina, oxalato de cobalto y combinaciones de varias de ellas.

El contacto entre la glicerina y la resina se puede realizar en columnas de relleno o en tanque agitado con filtración posterior. La relación óptima entre la cantidad de glicerina y de resina para el intercambio es de 1:3 a 1:12 Amberlyst 15:Glicerina preferiblemente, 1:3 en peso (1 kg de resina por cada 3 kg de glicerina a tratar). En caso de agitación, el tiempo de agitación debe ser de 60 minutos a 120 minutos, preferiblemente de 90 minutos. El tanque de agitación puede ser un tanque cilíndrico con válvula de vaciado inferior con un agitador en su interior. La columna de relleno puede ser de tipo cilíndrico

con alimentación superior o inferior y con salida del producto por la parte opuesta que debe constar de un filtro para evitar las pérdidas de resina de intercambio iónico.

Para el filtrado de la mezcla (bien tras la agitación o bien en el fondo de la columna de relleno), el filtro debe tener una luz de malla inferior a 600 micras, preferiblemente, 500 micras (0,5 mm). Cualquier malla o filtro comercial con luz de malla inferior a la indicada puede servir a este efecto. A modo de ejemplo, en el presente procedimiento se ha filtrado la mezcla sobre un embudo de cristal de laboratorio sobre el que se ha colocado malla metálica de 500 micras de luz de malla. Se ha comprobado que esta purificación inicial de la glicerina cruda mejora los resultados obtenidos en la reacción posterior en varios aspectos:

- Permite la reutilización del catalizador de reacción en sucesivas reacciones sin rotura y desactivación del mismo, manteniendo valores de conversión de la glicerina y rendimiento de DTBG similares al menos hasta el décimo ciclo de reutilización.
- Permite incrementar la selectividad de la reacción hacia el DTBG.

La resina de intercambio iónico empleada en esta etapa debe ser activada previamente a su utilización y regenerada tras su uso para poder ser reutilizada. Esta reutilización es posible tantas veces como sea necesario siempre que se lleve a cabo el proceso de reactivación de los sitios activos de la resina.

La activación de la resina consiste en el lavado de la misma con metanol o etanol durante un tiempo de aproximadamente entre 5 y 30 minutos, preferiblemente, 15 minutos (en agitación o en recirculación a través de la columna de relleno) y un posterior secado de la misma a una temperatura de entre 100 y 130 °C, preferiblemente 100°C, durante un periodo de tiempo de entre 6 y 48 horas, preferiblemente, 12 horas (en estufa o mediante circulación de corriente de aire caliente por la columna de relleno).

La reactivación de los sitios activos de la resina se realiza mediante el lavado de la misma con HCl 1 - 6M, preferiblemente 4M, durante un periodo de tiempo de 2 a 4 horas, preferiblemente, 2 horas (en agitación o mediante recirculación en la columna de relleno). Esta reactivación de los sitios activos debe ir seguida del proceso de lavado (activación) descrito, con carácter previo a su uso como resina de intercambio iónico. En sustitución del HCl se puede emplear cualquier otro ácido capaz de reactivar los sitios activos del catalizador, es decir, que ceda protones a la resina de intercambio y capte los iones alcalinos retenidos en esta, como por ejemplo: HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HClO₃.

Una vez que la glicerina se ha sometido a este proceso de purificación se denomina glicerina purificada, y es apta para ser introducida en la fase de reacción.

Las características de esta glicerina purificada son las siguientes: presenta un contenido en glicerina de entre el 80 y el 95% con una concentración en iones Na^+/K^+ menor de 3000 ppm, y un contenido en humedad inferior al 6% y que no presenta materia oleosa en suspensión perceptible

5 Fase de Reacción

La glicerina purificada es alimentada al reactor. Se trata de un reactor discontinuo agitado hermético o con una columna de refrigeración, tal y como se han descrito anteriormente. El objetivo es evitar la fuga de agente eterificante y de intermedios de reacción (ej. isobuteno) que favorecen el desarrollo y la selectividad de la reacción hacia los productos objetivo (por tanto se podría utilizar cualquier tipo de reactor que sirva a este efecto).

En el reactor se introduce la glicerina purificada, el agente eterificante (terc-butanol) en una proporción de 1:3 a 1:8, preferiblemente de 1:4 molar frente a la glicerina (4 moles de terc-butanol por cada mol de glicerina alimentada) y preferiblemente el catalizador (Amberlyst 15) en una cantidad de entre un 3 y un 20%, preferiblemente del 8% al 16%, más preferiblemente un 8% en peso frente a la glicerina purificada alimentada.

Las condiciones de reacción son una temperatura de reacción de entre 50 y 120 °C, preferiblemente, 80°C y un tiempo de reacción de entre 30 minutos y 8 horas, preferiblemente 120 minutos, que maximizan la conversión de la glicerina y el rendimiento en obtención de DTBG y TTBG.

En la reacción se producen las reacciones de eterificación en serie, tal y como se muestra en la Figura 2. En primer lugar, de la reacción entre glicerina y terc-butanol se obtiene mono-terc-butil glicerol (MTBG) en sus dos isómeros. A continuación, la molécula de MTBG reacciona de nuevo con terc-butanol para obtener di-terc-butil glicerol (DTBG) en sus dos isómeros. Finalmente, la molécula de DTBG reacciona con terc-butanol para obtener tri-terc-butil glicerol (TTBG).

Una vez finalizada la reacción, la mezcla resultante, llamada mezcla de síntesis, es filtrada mediante dos filtros de rejilla sucesivos, el primero de ellos de luz de malla inferior a 600 micras, preferiblemente, 500 micras y el segundo de ellos de luz de malla inferior a 100 micras, preferiblemente, 50 micras. Pueden utilizarse a estos efectos los sistemas de filtrado expuestos anteriormente.

Tras el filtrado, la mezcla de síntesis se almacena para pasar a la fase de separación o aislamiento de los productos de reacción objetivo.

El catalizador empleado en la reacción debe ser previamente activado mediante lavado del mismo con metanol o etanol, durante un periodo de agitación de entre 5 y 30 minutos, preferiblemente, 15 minutos y posterior secado a una temperatura de entre 100 y 130°C,

preferiblemente 100°C durante un periodo de entre 6 y 48 horas, preferiblemente 12 horas.

El catalizador recogido en el primer filtro de rejilla, gracias a la purificación inicial de la glicerina realizada, puede reutilizarse en la reacción. Es necesario aplicar un lavado del catalizador con metanol o etanol y un secado en las mismas condiciones que en la activación inicial. De esta manera, el catalizador puede reutilizarse hasta en diez reacciones sin disminuir la conversión de glicerina obtenida ni el rendimiento de obtención del DTBG y TTBG.

Fase de Separación

10 La mezcla de síntesis filtrada se introduce en la fase de separación para aislar el aditivo objetivo (DTBG y TTBG) del resto de componentes de la corriente de salida del reactor para recuperar y recircular la materia prima no reaccionada.

Para ello se realiza una primera destilación a vacío (60°C y 100mbar de presión absoluta) en la que se recupera el terc-butanol que no ha reaccionado (mezclado con agua).. A modo de ejemplo, en la presente invención se ha llevado a cabo la destilación en sistemas de vacío compuestos como equipos principales por una columna, un recipiente calefactado en el que se introduce la alimentación fresca, un sistema de refrigeración para la recolección del condensado del compuesto más volátil y una bomba de vacío comercial capaz de alcanzar hasta 100 mbar de presión absoluta. La corriente de producto pasa a la primera extracción líquido-líquido.

En esta extracción se añade un disolvente (pentano o heptano) en proporción volumétrica entre 5:1 y 2:1, preferiblemente 2:1 (2 volúmenes de disolvente por cada volumen de corriente de producto alimentada). La mezcla se agita durante un periodo de entre 10 y 120 minutos, preferiblemente, 30 minutos y se deja reposar. Se forman dos fases. La fase más densa está formada por glicerina no reaccionada y MTBG principalmente, además de trazas de DTBG. Esta corriente se recircula al reactor. La recirculación de esta corriente mejora los resultados obtenidos en la reacción.

La fase menos densa está formada por DTBG, TTBG y disolvente y se alimenta a un segundo decantador en el que se lleva a cabo una nueva extracción líquido-líquido. El disolvente empleado en este caso es agua. Se agita igualmente la mezcla durante un periodo de entre 10 y 120 minutos, preferiblemente 30 minutos y se deja decantar.

La fase más densa de esta extracción está formada principalmente por agua y contiene algunas trazas de MTBG y glicerina. El objetivo de esta extracción es eliminar estas trazas de glicerina y MTBG que contaminarían la corriente de aditivo producto (DTBG y TTBG).

Esta corriente más densa se almacena a la espera de ser reutilizada de nuevo en la extracción, puesto que se trata en su mayoría de agua.

La fase menos densa, formada por el disolvente de la primera extracción (pentano o heptano) y DTBG y TTBG, se introduce en una segunda columna de destilación (que opera en las mismas condiciones que la primera). En esta destilación se separa el disolvente de los aditivos (DTBG y TTBG) objetivo del proceso.

Se han probado extracciones con cloroformo, pentano, octano, heptano o éter etílico de cara a valorar la idoneidad de cada disolvente en el proceso de separación. A modo de ejemplo se presentan las composiciones de las corrientes de salida después de sucesivas extracciones con los disolventes indicados en las tablas y las proporciones (ratios) indicadas.

Tal y como se puede apreciar en las Tablas 1 y 2, la extracción con pentano seguida de una extracción con agua permite obtener una corriente de salida libre de MTBG y con una cantidad de DTBG mayor del 95%. Cabe señalar que con el heptano se han obtenido valores similares, al igual que con el octano, pero el menor punto de ebullición de estos disolventes (pentano y heptano) facilita la separación en la etapa posterior.

Tabla 1

Catalizador Amberlyst 15				
	Ratio	DTBG	MTBG	glicerina
Muestra inicial	---	10.41	48.76	40.84
Extracción con cloroformo	1: 2 síntesis:cloroformo	15.81	72.45	11.74
1ª Extracción con agua	1: 2 cloroformo:agua	55.37	43.42	1.21
2ª Extracción con agua	1: 2 cloroformo:agua	93.41	4.42	2.18

20

Tabla 2

	Ratio	DTBG	MTBG	GCL
Muestra inicial		46,98065	42,75523	10,2641
Extracción pentano	1:2	85,45	11,71	2,83

	Ratio	DTBG	MTBG	GCL
	síntesis:pentano			
Limpieza con agua	1:2 síntesis:pentano	96,01	0	3,99

Comparando ambas tablas es claro que la extracción con pentano (o heptano) es más ventajosa puesto que se alcanzan riquezas en DTBG en las corrientes de salida mayores con menor número de extracciones y además no quedan trazas de MTBG en la corriente de salida.

El disolvente separado puede ser reutilizado en la primera extracción líquido-líquido, puesto que la separación es prácticamente total.

El terc-butanol que no ha reaccionado y que se separó en la primera destilación también puede ser reutilizado en la reacción. Para ello es necesario separar el agua que contiene (que forma azeótropo con el terc-butanol) del alcohol. Esto se logra mezclando dicha corriente con un agente desecante, seleccionado del grupo que consiste en: sulfato de sodio heptahidratado, sulfato de magnesio heptahidratado, carbonato de calcio hidratado, acetato de potasio y CaO, preferiblemente CaO, en una proporción de entre un 5 y un 30%, preferiblemente 22% en peso frente a la mezcla de agua-alcohol alimentada. Se mantiene en agitación durante un periodo de 2 a 9 horas, preferiblemente, 7 horas y posteriormente se destila a 120-150°C, preferiblemente a 135°C la pasta resultante. El vapor formado se condensa y se recoge como terc-butanol sin contenido en agua. La pasta restante formada por hidróxido de calcio puede ser destilada de nuevo para recuperar el CaO y reutilizarlo en el proceso. Esta destilación tiene lugar a entre 80 y 100°C, 100 mbar de presión absoluta y un tiempo de 1 hora.

Se ilustra en la Tabla 3 los rendimientos de DTBG y conversión de la glicerina purificada de acuerdo con el procedimiento de la presente invención. Se puede concluir que de acuerdo con el proceso descrito anteriormente, el catalizador puede reutilizarse hasta 10 ciclos manteniendo los rendimientos de conversión y obtención de DTBG obtenidos en el primer ciclo.

Tabla 3

. Reutilización de AM15 empleando GCL de Bionet pre-tratada.

Ciclo	Activación	Tiempo de reacción	AM15 (gr)	Conversión	Rendimiento DTBG (%)
1	EtOH, 12h 100 °C	120 min	1.00	45.69	7.41
2	EtOH, 12h 100 °C	120 min	0.99	52.09	9.96
3	EtOH, 12h 100 °C	120 min	0.99	52.72	8.64
4	EtOH, 12h 100 °C	120 min	0.98	45.52	6.20
5	EtOH, 12h 100 °C	120 min	0.97	47.2	7.65
6	EtOH, 12h 100 °C	120 min	0.97	50.01	7.80
7	EtOH, 12h 100 °C	120 min	0.71	39.75	6.08
8	EtOH, 12h 100 °C	120 min	0.65	35.04	4.15
9	EtOH, 12h 100 °C	120 min	0.61	36.44	4.68
10	EtOH, 12h 100 °C	120 min	0.56	46.12	6.05

EJEMPLO**Fase de Purificación:**

- 5 Se dispone 10 gr. de glicerina cruda con un contenido en humedad del 3% y unas concentraciones en iones alcalinos de 14.300 ppm de iones K⁺ y 300 ppm de iones Na⁺ en la centrífuga modelo Digicen de la casa Orto Alresa, a una temperatura de la glicerina de 65°C para facilitar la separación de las fases por reducción de la viscosidad de la glicerina.
- 10 Posteriormente tiene lugar la adsorción de los iones alcalinos mediante el empleo de una resina de intercambio iónico por donde se hace pasar la corriente de glicerina centrifugada limpia. La resina empleada es Amberlyst 15 (Rohm and Haas). El contacto entre la glicerina y la resina se realiza en tanque agitado que consta de un recipiente cilíndrico con sistema de vaciado inferior y con un agitador en su interior con
- 15 filtración posterior. La relación entre la cantidad de glicerina y de resina para el intercambio es de 1:3 en peso, y el tiempo de agitación 90 minutos. Para el filtrado de la mezcla, tras la agitación, el filtro tiene una luz de malla inferior a 600 micras (0,6 mm). Para el filtrado se coloca sobre el embudo de vidrio una rejilla metálica de luz de malla de 500 micras y se hace pasar por ella la mezcla procedente del tanque
- 20 agitado anterior. La resina de intercambio iónico empleada en esta etapa es activada previamente a su utilización y regenerada tras su uso para poder ser reutilizada. Esta reutilización es posible tantas veces como sea necesario siempre que se lleve a cabo el proceso de reactivación de los sitios activos de la resina.

La activación de la resina consiste en el lavado de la misma con metanol durante 15 minutos en agitación y un posterior secado de la misma a una temperatura de 100°C, durante 12 horas en estufa con convección de aire forzada marca Binder modelo FD115

La reactivación de los sitios activos de la resina se realiza mediante el lavado de la misma con HCl 4M durante 2 horas en agitación. Esta reactivación de los sitios activos va seguida del proceso de lavado (activación) anteriormente descrito.

Esta glicerina purificada contiene un 1,4% de humedad y una concentración de iones alcalinos de 1.600 ppm de iones K^+ y de 90 ppm de iones Na^+ .

Fase de Reacción

10 En el reactor agitado se introduce la glicerina purificada (10 gramos), el agente eterificante (terc-butanol) en una proporción de 1:4 molar frente a la glicerina (4 moles de terc-butanol por cada mol de glicerina alimentada, equivalente a 32,1 gramos de terc-butanol) y el catalizador (Amberlyst 15) en una cantidad de 8% en peso frente a la glicerina alimentada (800 miligramos).

15 Las condiciones de reacción son una temperatura de reacción 80°C y un tiempo de reacción de 120 minutos, que maximizan la conversión de la glicerina y el rendimiento en obtención de DTBG.

En la reacción se producen las reacciones de eterificación en serie. En primer lugar, de la reacción entre glicerina y terc-butanol se obtiene mono-terc-butil glicerol (MTBG) en sus dos isómeros. A continuación, la molécula de MTBG reacciona de nuevo con terc-butanol para obtener di-terc-butil glicerol (DTBG) en sus dos isómeros. Finalmente, la molécula de DTBG reacciona con terc-butanol para obtener tri-terc-butil glicerol (TTBG).

Una vez finalizada la reacción, la mezcla de síntesis, es filtrada mediante dos filtros de rejilla sucesivos, el primero de ellos de luz de malla de 500 micras y el segundo de ellos de luz de malla de 50 micras. Esta filtración se realiza al igual que en la etapa anterior sobre embudos de vidrio tal y como se ha comentado anteriormente.

Tras el filtrado, la mezcla de síntesis se almacena para pasar a la fase de separación o aislamiento de los productos de reacción objetivo.

El catalizador empleado en la reacción es previamente activado mediante lavado del mismo con metanol, durante un periodo de agitación de 15 minutos y posterior secado a una temperatura de 100°C durante un periodo de 12 horas.

El catalizador recogido en el primer filtro de rejilla, es reutilizado en la reacción. Se aplica un lavado del catalizador con metanol y un secado en las mismas condiciones que en la activación inicial. De esta manera, el catalizador puede reutilizarse hasta en diez reacciones sin disminuir la conversión de glicerina obtenida ni el rendimiento de obtención del DTBG y TTBG.

Cabe señalar que el tri-terc-butil glicerol (TTBG) obtenido como producto de la reacción que tiene lugar, no es cuantificable. Gracias a técnicas de análisis aplicadas en el desarrollo del proceso se conoce la existencia de este producto en la corriente de salida del reactor, pero debido a la falta de patrones comerciales del producto y a los límites de
5 detección de los equipos disponibles actualmente, no es posible determinar la cantidad exacta de este componente. No obstante, está probada en bibliografía su aportación como aditivo de combustible dadas las propiedades químicas de la molécula de este éter.

Fase de Separación

Se realiza una primera destilación a vacío en el equipamiento tipo descrito anteriormente
10 a 60°C y 100mbar de presión absoluta y se recupera el terc-butanol que no ha reaccionado (mezclado con agua). La corriente de producto pasa a la primera extracción líquido-líquido.

En esta extracción se añade un disolvente (heptano) en proporción volumétrica 2:1 (2 volúmenes de disolvente por cada volumen de corriente de producto alimentada). La
15 mezcla se agita durante 30 minutos y se deja reposar. Se forman dos fases. La fase más densa está formada por glicerina no reaccionada y MTBG principalmente, además de trazas de DTBG. Esta corriente se recircula al reactor.

La fase menos densa está formada por DTBG, TTBG y disolvente y se alimenta a un segundo decantador en el que se lleva a cabo una nueva extracción líquido-líquido. El
20 disolvente empleado en este caso es agua también en proporción 2:1 frente a la mezcla alimentada. Se agita igualmente la mezcla durante 30 minutos y se deja decantar.

La corriente más densa se almacena a la espera de ser reutilizada de nuevo en la extracción, puesto que se trata en su mayoría de agua.

La fase menos densa, formada por el disolvente de la primera extracción (heptano) y
25 DTBG y TTBG, se introduce en una segunda columna de destilación (que opera en las mismas condiciones que la primera). En esta destilación se separa el disolvente de los aditivos (DTBG y TTBG) objetivo del proceso.

El disolvente separado es reutilizado en la primera extracción líquido-líquido, puesto que la separación es prácticamente total.

30 El terc-butanol que no ha reaccionado y se separó en la primera destilación también es reutilizado en la reacción. Para ello es necesario separar el agua que contiene (que forma azeótropo con el terc-butanol) del alcohol. Esto se logra mezclando dicha corriente con CaO 22% en peso frente a la mezcla de agua-alcohol alimentada. Se mantiene en agitación durante un periodo de 7 horas y posteriormente se destila a 120-150°C,
35 preferiblemente a 135°C la pasta resultante. El vapor formado se condensa y se recoge como terc-butanol sin contenido en agua. La pasta restante formada por hidróxido de

calcio puede ser destilada de nuevo para recuperar el CaO y reutilizarlo en el proceso. Esta destilación tiene lugar a entre 80 y 100°C, 100 mbar de presión absoluta y un tiempo de 1 hora.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol di-terc-butil-glicerol (DTBG) y tri-terc-butil-glicerol (TTBG) a partir de glicerina cruda y terc-butanol caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- 5 a) Purificación de la glicerina.
 b) Reacción entre la glicerina y el terc-butanol en presencia de un catalizador.
 c) Separación y recuperación de los éteres de glicerol
- caracterizado por que la etapa de reacción b) se lleva a cabo mediante catálisis en un reactor discontinuo y hermético.
- 10 2. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza glicerina cruda, con un contenido en glicerol superior al 75% y que contiene además agua en cantidad no superior al 10%, cenizas en cantidad inferior al 10% e iones en disolución en concentraciones de entre 5.000 y 30.000 ppm de Na⁺ y K⁺ además de
- 15 partículas de sustancia oleosa no miscible en suspensión.
3. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con la reivindicaciones 1 - 2, caracterizado por que la etapa (a) comprende una etapa de centrifugación de la glicerina cruda para separar el material orgánico no glicerinoso no miscible y una segunda etapa de tratamiento con una
- 20 resina de intercambio iónico para eliminar los iones alcalinos de la glicerina.
4. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado por que la resina de intercambio iónico utilizada en (a) es una resina Amberlyst 15.
5. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con las reivindicaciones 1 – 4, caracterizado porque la
- 25 proporción entre la glicerina y la resina es de 1:3 en peso.
6. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado por que la resina de intercambio iónico utilizada en (a) se activa previo a su utilización a través de un lavado con metanol o etanol y
- 30 posterior secado.
7. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con las reivindicaciones 1-6, caracterizado por que la resina de intercambio iónico utilizada en (a) se regenera mediante lavado con ácido clorhídrico y posterior lavado con metanol o etanol y secado.
- 35 8. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con las reivindicaciones 1-7, caracterizado por que la etapa (b)

- de reacción se lleva a cabo entre el terc-butanol y la glicerina purificada obtenida de la etapa a) en una relación molar de entre 1:3 y 1:8, y en presencia de un catalizador en una cantidad del 3 al 20% en peso respecto de la glicerina purificada alimentada.
- 5 9. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con las reivindicaciones 1-8, caracterizado por que el catalizador es una resina de intercambio iónico, una zeolita o un catalizador ácido.
- 10 10. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con las reivindicación 9, caracterizado por que el catalizador es una resina de intercambio iónico, Amberlyst 15 con un diámetro de grano entre 600 y 850 μm .
11. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con las reivindicaciones 1 – 10, caracterizado por que la resina de intercambio iónico utilizada en (b) se activa previo a su utilización o reutilización a través de un lavado con metanol o etanol y posterior secado.
- 15 12. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con las reivindicaciones 1-11, caracterizado por que la etapa (c) de separación comprende:
- una primera destilación a vacío para eliminar el alcohol que no ha reaccionado en la etapa b),
 - 20 - una primera extracción líquido-líquido, para eliminar reactivos que no han reaccionado en la etapa b) de la corriente de producto
 - una segunda extracción líquido-líquido para eliminar trazas de glicerina y MTBG de la corriente de producto y
 - segunda destilación para la recuperación de los éteres de glicerol, DTBG y
 - 25 TTBG.
13. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que ambas destilaciones a vacío se llevan a cabo a una temperatura de 50 – 90°C, y a una presión absoluta de entre 100 – 200mbar.
- 30 14. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con las reivindicaciones 12 y 13, caracterizado por que la primera extracción líquido-líquido se lleva a cabo con el disolvente pentano o heptano.
- 35 15. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por que adicionalmente comprende la recirculación de la corriente de los reactivos glicerina y

MTBG recuperados en la primera extracción líquido-líquido al reactor para su reutilización en la etapa b).

5 16. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con las reivindicaciones 12 - 15, caracterizado por que la segunda extracción se lleva a cabo con el disolvente agua.

17. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que adicionalmente comprende una etapa de recuperación del catalizador tras la etapa b).

10 18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado por que la etapa de recuperación del catalizador comprende:

- una primera etapa de filtrado en rejilla que recoge la fracción mayoritaria del catalizador que no ha perdido su estructura,
- una segunda etapa de lavado de la fracción mayoritaria del catalizador que no ha perdido su estructura con metanol o etanol, y
- 15 – una tercera etapa de secado en estufa del catalizador recuperado en la etapa anterior.

19. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que adicionalmente comprende una etapa de recuperación del terc-butanol tras la etapa c).

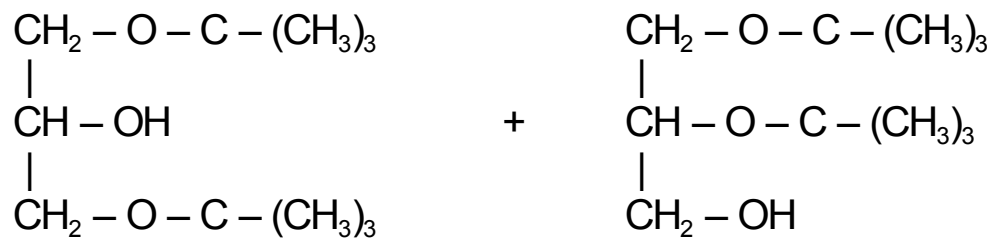
20 20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado por que la etapa de recuperación del terc-butanol comprende la adición de óxido de calcio (CaO) a la solución de terc-butanol-agua en un tanque agitado y destilación en columna del producto de la etapa anterior para la extracción de terc-butanol en la fracción volátil.

25 21. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 19 y 20, caracterizado por que adicionalmente comprende la recirculación de la corriente de terc-butanol recuperado tras la etapa c) al reactor para su reutilización en la etapa b).

22. Procedimiento de obtención de éteres de glicerol a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el rendimiento de los éteres de glicerol obtenidos es de entre
30 el 11 y el 13% de di-terc-butil-glicerol (DTBG)

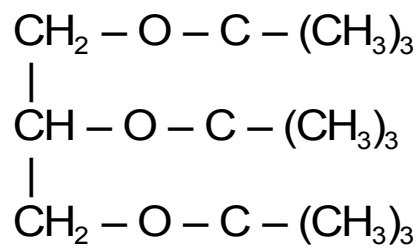
23. Uso de los éteres de glicerol obtenidos a partir de glicerina y terc-butanol de acuerdo con las reivindicaciones 1-22, como aditivos oxigenados para combustibles diesel.

35



DTBG

DTBG'



TTBG

FIG. 1

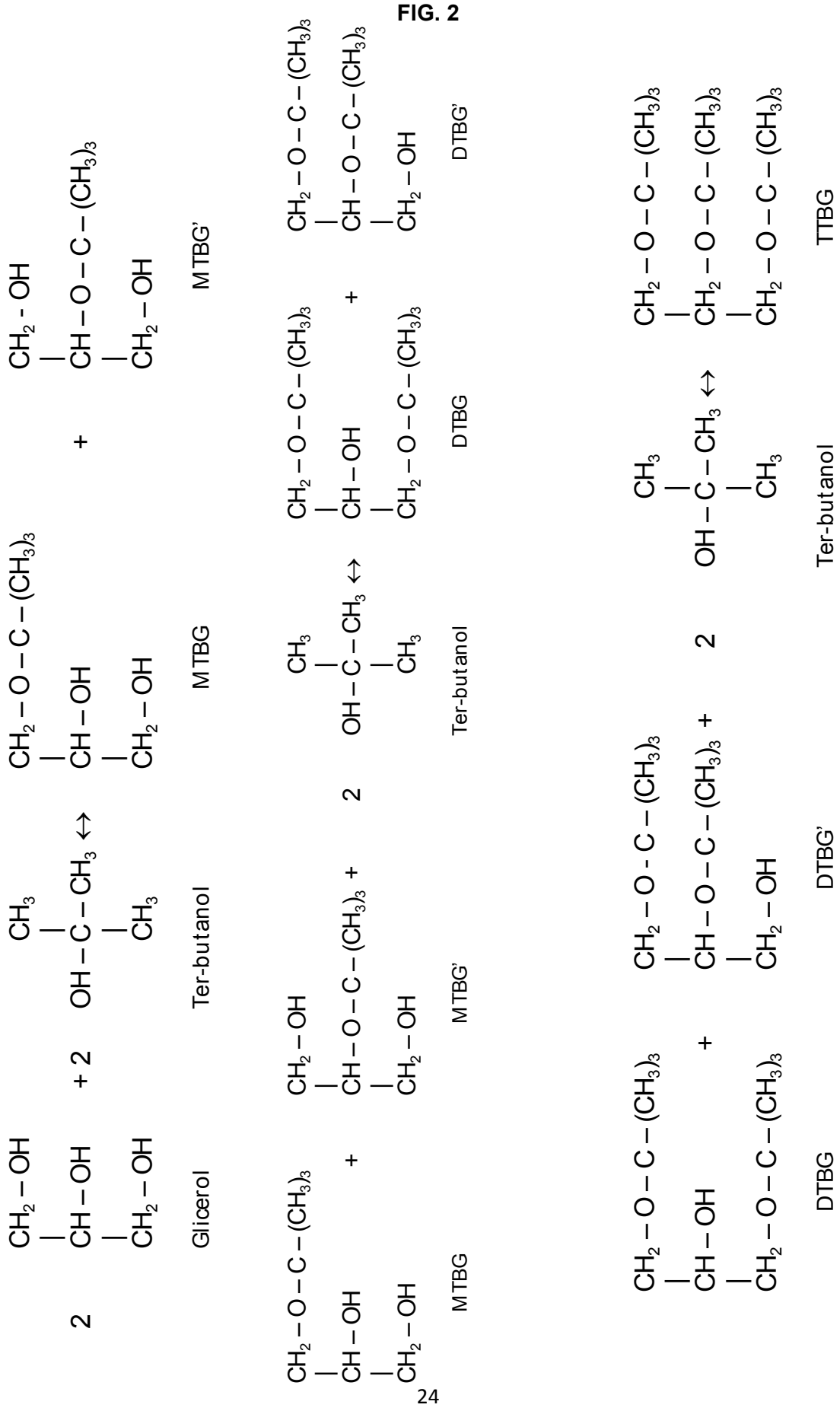


FIG. 2

Fig. 3

