

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 871 853**

51 Int. Cl.:

C07D 317/22 (2006.01)

C10L 1/185 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2018 PCT/EP2018/057870**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2018 WO18178130**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2018 E 18714750 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.03.2021 EP 3601247**

54 Título: **Proceso integrado para la producción de componentes combustibles a partir de glicerina**

30 Prioridad:

29.03.2017 IT 201700034590

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

02.11.2021

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Roma, IT**

72 Inventor/es:

**CALEMA, VINCENZO y
ASSANELLI, GIULIO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 871 853 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

Proceso integrado para la producción de componentes combustibles a partir de glicerina

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de componentes combustibles a partir de glicerina.

En particular, la presente invención se refiere a un proceso equilibrado para la producción simultánea de biocomponentes para gasolinas y combustibles diésel a partir de precursores de origen biológico, tales como a partir de glicerol de origen biológico.

10 Con el proceso de acuerdo con la presente invención es posible, por ejemplo, producir acetales cíclicos eterificados que tienen una estructura de 1,3-dioxolano, para ser utilizados como componentes de combustible diésel, así como éteres y alcoholes a ser utilizados como biocomponentes para gasolinas a partir sustancialmente de glicerol de origen biológico.

15 Como se sabe, la acumulación en la atmósfera de dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), hidrocarburos no quemados (HC), compuestos orgánicos volátiles y material particulado (PM), presente en las emisiones producidas por la combustión de combustibles fósiles, es la causa de la persistencia y agravamiento de problemas ambientales, como la lluvia ácida y el calentamiento global por efecto invernadero.

20 En los últimos años, la mayor conciencia de los problemas medioambientales ha llevado a centrarse en los denominados biocarburantes, es decir, combustibles de fuentes renovables y de origen biológico derivados, por ejemplo, del tratamiento de algas, biomasa vegetal, aceites y grasas de origen vegetal o animal, etc.

25 Por otra parte, las nuevas normativas y directivas nacionales y supranacionales imponen, en plazos cortos, el uso cada vez más extenso de los biocarburantes antes mencionados, en particular en el sector de los combustibles para el transporte.

30 En particular, la Directiva europea 2009/28/CE, conocida como la "Directiva de energías renovables" (RED), incluye un objetivo del 20 % para la cantidad total de energía procedente de fuentes renovables y un objetivo del 10 % para la proporción de combustibles para el transporte a partir de fuentes renovables para 2020, apoyando y promoviendo la producción y el uso de biocombustibles. Asimismo, la Directiva Europea 2009/30/EC, conocida como la "Directiva de Calidad de Combustibles" (FQD), exige que los fabricantes de combustibles alcancen una reducción del 6 % en los componentes de gases de efecto invernadero en los combustibles para el transporte, con respecto al valor de referencia de 2010. Está claro que este resultado solo se puede alcanzar utilizando formulaciones de combustibles fósiles con cantidades crecientes de aditivos para biocombustibles u otros componentes derivados de fuentes renovables.

40 Entre los biocombustibles, los más importantes son el biodiésel y el HVO (o diésel verde).

45 El biodiésel es un biocombustible compuesto por mono alquil ésteres de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales y que cumple con la norma internacional ASTM D6751-15c y se encuentra dentro de las especificaciones de la norma europea EN 14214: 2008. El biodiésel puro (B100) no contiene derivados del petróleo crudo; sin embargo, es una práctica común producir y utilizar biodiésel mezclado con diésel de origen fósil, por ejemplo, en porcentajes del 2 al 10 % en volumen.

50 Se puede producir biodiésel puro a partir de materias primas de origen biológico que contienen triglicéridos (triésteres de glicerol con ácidos grasos de cadena larga alquílica). Estos se someten a transesterificación con un alcohol de cadena corta, en presencia de un catalizador. Cuando el alcohol utilizado en la transesterificación es metanol, se obtienen ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Algunas características de los FAME hacen que el biodiésel sea un combustible adecuado para su uso como componente de mezcla para el diésel, por ejemplo, el índice de cetano, la lubricidad, el punto de inflamación y el contenido de oxígeno son superiores con respecto al combustible fósil correspondiente, con una ausencia sustancial de hidrocarburos aromáticos, en particular hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y compuestos de azufre. Por otro lado, debido a su composición química, el biodiésel que comprende FAME tiene algunos inconvenientes relacionados con la menor estabilidad a la oxidación y los procesos de degradación provocados por la proliferación bacteriana. El oxígeno contenido en los FAME puede generar peróxidos, que pueden catalizar la formación incontrolada de productos condensados insolubles como cauchos, betunes y otros compuestos insolubles, que se depositan en filtros y en otras partes del motor. Además, la adición de FAME al diésel empeora las características de frío y aumenta la emisión de NO_x por combustión.

55 Los principales problemas relacionados con el uso de biodiésel a base de FAME se describen en el informe Concawe no. 9/09 "Guidelines for handling and blending FAME" de noviembre de 2009.

65 Otro inconveniente relacionado con el proceso de producción de biodiésel a base de FAME está representado por el hecho de que se obtiene como un subproducto del glicerol, del cual, en altas cantidades, en un porcentaje de

aproximadamente el 10 % en peso con respecto a los FAME. producidos, han llevado a la saturación sustancial del mercado.

Un proceso alternativo para la producción de biocombustibles a partir de fuentes renovables aprovecha el hidrot ratamiento de aceites vegetales para obtener el denominados HVO (Aceites Vegetales Hidrot ratados). Los HVO comprenden cadenas de parafina lineales o cadenas de bajo grado de ramificación, libres de hidrocarburos aromáticos y PAH, oxígeno y azufre, caracterizadas por un alto índice de cetano. Los HVO, que poseen las características de un combustible diésel (y de hecho constituyen el llamado Green Diesel), pueden obtenerse mediante la hidro desoxigenación de un material de origen biológico, por ejemplo, aceite de palma, aceite de soja, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de girasol, que comprende triglicéridos y posiblemente ácidos grasos libres, en presencia de hidrógeno y un catalizador, que opcionalmente puede ir seguido de la hidroisomerización del producto obtenido, aún en presencia de hidrógeno y un catalizador, con el fin de aumentar la proporción de hidrocarburos ramificados, como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2009/039347 A1.

Se sabe que los HVO representan una mejora con respecto a los biodiésel basados en FAME, en particular en términos de mayor estabilidad a la oxidación y mayores propiedades en frío (Faraci, G., Gosling, C., Holmgren, J., Marinangeli, R., Marker, T., Perego, C., en "New developments in renewable fuels offer more choices", Hydrocarbon Processing, September", Procesamiento de hidrocarburos, edición de septiembre de 2007, pág. 67-71). Además, con respecto a los FAME, los HVO no tienen el problema de incrementar las emisiones de NO_x por combustión.

Por otro lado, los HVO se caracterizan por una menor densidad con respecto al diésel de origen fósil y, debido a la falta de átomos de oxígeno en su estructura molecular, no aportan ningún beneficio significativo con el fin de reducir el material particulado. cuando se utiliza en motores diésel mezclados con diésel, en una cantidad inferior al 5 % en volumen con respecto al volumen total de dicha mezcla. Para contrastar este inconveniente, es posible recurrir a la adición, a los combustibles diésel que comprenden HVO, de compuestos oxigenados que promueven la combustión completa de los hidrocarburos y por lo tanto reducen la emisión de partículas (Chen, H., Wang, J., Shuai, S., Chen, W., "Study of oxygenated biomass fuel blends on a diesel engine" (2008), Fuel, vol. 87, pág. 3462-3468).

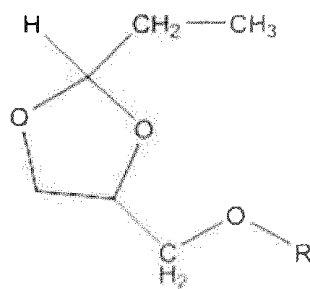
Los compuestos oxigenados antes mencionados pueden obtenerse a partir de glicerol y en particular se ha demostrado que el glicerol de origen biológico es un expediente eficaz para explotar la fracción del propio glicerol, obtenido en los procesos de producción de biodiésel en exceso con respecto a la demanda del mercado (García, E., Laca, M. Pérez, E., Garrido, A., Peinado, J., "New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component" (2008), Energy & Fuels, vol. 22, pág. 4274-4280).

El documento WO 2005/093015 A1 describe un proceso para la producción de biocombustibles mediante la transformación de triglicéridos en al menos dos familias de biocombustibles que contienen monoésteres y éteres de ácidos grasos y/o acetales de glicerol solubles. Dichos éteres y acetales de la técnica anterior tenían alta afinidad por el agua y baja miscibilidad con la fase hidrocarbonada. De hecho, tales características limitan el uso de estos compuestos como componentes combustibles, ya que favorecen la solubilización de cantidades nada despreciables de agua, responsable también de cualquier fenómeno de corrosión de las partes metálicas del motor.

La solicitud de patente internacional WO 2013/150457, presentada por el solicitante, describe nuevas composiciones de combustible que comprenden derivados hidrófobos de glicerol, representados por cetales o acetales cíclicos del tipo 1,3-dioxolano y 1,3-dioxano. Por su comportamiento hidrófobo, dichos compuestos proporcionan altos niveles de desempeño como componentes combustibles ya que permiten superar los problemas de los acetales previamente propuestos, en relación a su alta afinidad con el agua y baja afinidad con el componente hidrocarbonado remanente del combustible, contribuyendo al mismo tiempo a una reducción de las emisiones de material particulado y sin alterar significativamente las características reales del combustible, por ejemplo, el punto de enturbiamiento (CP), el punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP), las características de demulsibilidad y las propiedades de lubricidad.

La solicitud de patente internacional WO 2014/125416, presentada por el solicitante, describe un proceso integrado para la producción de componentes de combustible que comprende:

- la transformación de glicerol en un alcoxi-propanodiol que tiene la fórmula RO-CH₂-CHOH-CH₂OH, donde R es un alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado,
- la transformación de glicerol en 1,2-propanodiol,
- la deshidratación del 1,2-propanodiol obtenido a aldehído propiónico,
- la reacción del aldehído propiónico obtenido con alcoxi-propanodiol que tiene la fórmula RO-CH₂-CHOH-CH₂OH, para proporcionar un acetal que tiene la fórmula (C):

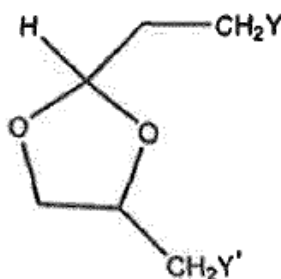
C₁-C₈ (C)

donde R es un C₁-C₈ lineal o ramificado

- 5 – la oxidación por el aldehído propiónico obtenido a propionato de fórmula CH₃-CH₂-COOR', donde R' es un alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado.

La síntesis del acetal cíclico tiene lugar mediante la reacción de un diol eterificado con un compuesto carbonílico, en el caso en cuestión aldehído propiónico, que se obtiene específicamente por deshidratación del 1,2-propanodiol.

- 10 La solicitud de patente internacional WO 2015/155659, presentada por el solicitante, describe un proceso para producir acetales cíclicos de tipo 1,3-dioxolano, que pueden usarse, por ejemplo, como componentes de combustible que tienen la fórmula general



(D):

- 15 donde Y e Y', idénticos o diferentes, se seleccionan de H y un grupo OR, siendo R un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono. Se prefieren las realizaciones de la invención que prevén que, Y y/o Y' sean OR, es decir, aquellas en las que el acetal cíclico que tiene la fórmula (D) está eterificado, particularmente para su uso como componente de combustible diésel.

- 25 El proceso antes mencionado comprende las etapas de:

- (i) proporcionar una mezcla de reacción que comprende al menos un diol vecinal que tiene la fórmula Z-CH₂-CHOH-CH₂OH, donde Z se selecciona de H y un grupo OR', siendo R' alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono,
- 30 • (ii) tratar térmicamente dicha mezcla de reacción a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 300 °C en presencia de al menos un catalizador ácido.

- Aunque el proceso descrito en el documento WO 2015/155659 se caracteriza por excelentes rendimientos, es particularmente sencillo cuando se requiere un compuesto que tenga la fórmula (D) en la que Y es igual a Y'. De lo contrario, para obtener compuestos que tengan la fórmula (D) en la que, Y es diferente de Y', la etapa (i) del proceso debe proporcionar una mezcla de reacción que tenga al menos dos dioles vecinales, cuyo tratamiento térmico posterior conduce a la formación de al menos cuatro diferentes compuestos que tienen la fórmula (D) en mezcla. En otras palabras, con el proceso del documento WO 2015/155659, el rendimiento para obtener un compuesto de fórmula (D) solo será óptimo en los casos en que dicho compuesto se caracterice por una Y residual igual a Y'. Por el contrario, el rendimiento de un compuesto de fórmula (D) obtenido en el que los dos residuos Y e Y' son diferentes será inversamente proporcional al número de compuestos de fórmula (D) con las diferentes combinaciones de Y e Y' teóricamente obtenible a través de dicho proceso.

Por tanto, está claro que, en el caso descrito anteriormente, el rendimiento total del proceso puede verse comprometido por el hecho de que se obtienen compuestos no deseados que tienen la fórmula (D). Además, el aislamiento de la mezcla de productos de un compuesto individual que tiene la fórmula (D) con un residuo Y diferente del residuo Y' podría ser difícil e implicar la adopción de varias etapas de separación y purificación.

Los procesos y composiciones antes mencionados tienen como objetivo fundamental la obtención de componentes aditivos para diésel y no consideran en el complejo la necesidad también de mejorar los niveles de rendimiento de combustibles que tienen un punto de ebullición en el rango de gasolinas y fuelóleos, típicamente entre 70 °C y 175 °C en condiciones normales.

El biocombustible de fuentes renovables comúnmente utilizado en la mezcla de gasolina es el etanol. Se produce mediante procesos de fermentación a partir de diferentes materiales como caña de azúcar, remolacha azucarera; cereales como maíz, cebada, patatas, mandioca; plantas lignocelulósicas como residuos agrícolas, paja y residuos forestales. Si bien el etanol tiene una serie de características positivas como componente mezclado con la mezcla de gasolina (alto índice de octanaje, densidad similar a la de la gasolina, completa miscibilidad con la gasolina, presencia de oxígeno), existen una serie de desventajas que han impedido su uso más amplio. (el etanol es miscible con agua provocando fenómenos de separación con los hidrocarburos, el etanol forma azeótropos con los hidrocarburos ligeros provocando problemas de volatilidad, el bajo poder calorífico y el alto calor latente de vaporización puede provocar problemas para arranques en frío). Por tanto, se siente la necesidad de un biocombustible para mezclas de gasolina que solucione o mitigue las desventajas mencionadas anteriormente. El propanol tiene las mismas características positivas que el etanol con respecto a sus cualidades de ignición y poder calorífico, pero tiene una mayor densidad energética (+ 12 %), menor volatilidad y menor calor latente de vaporización (-8 %). Por tanto, la producción de propanol a partir de una fuente renovable y barata constituye una solución a los problemas mencionados anteriormente.

También se conoce la patente DE102008026583 para la producción de 1-propanol o mezclas de 1- y 2-propanol mediante hidrogenación de glicerina en dos etapas, para su uso como aditivo de gasolina. Sin embargo, dicha publicación no propone un uso versátil del propanol derivado de la glicerina, como para adaptarse a las variaciones periódicas y requerimientos del mercado de combustibles.

Hasta donde sabemos, no se conoce un proceso que sea capaz de producir biocombustibles que se mezclen convenientemente tanto con la mezcla de gasolina como con la mezcla de diésel, comenzando solo con glicerina.

Por tanto, el problema de reasignar el exceso de glicerina procedente de los procesos de producción de biocombustibles sigue siendo muy destacado. Por tanto, el solicitante se propuso identificar un proceso que permita por un lado al menos un componente para mezclas con gasolinas y por otro lado al menos un componente para mezclas con diésel para ser obtenidas de forma sencilla y con altos rendimientos, partiendo esencialmente de glicerina como fuente de reactivo de carbono.

De esta forma, mediante el proceso de acuerdo con la presente invención, es posible explotar de forma completa, sencilla y económica, el glicerol obtenido como subproducto de las reacciones de transesterificación o hidrólisis de los triglicéridos contenidos en lípidos de origen vegetal o animal utilizado en los procesos de producción de biocombustibles.

También se resuelve el problema de la producción de propanol como subproducto en la etapa de hidrogenación de glicerina a 1,2-propanodiol.

Por tanto, el solicitante ha descubierto sorprendentemente que los inconvenientes antes mencionados pueden resolverse globalmente identificando un rango de producción de 1,2-propanodiol y 1-propanol a partir de glicerina, lo que permite obtener biocombustibles tanto para el diésel como para el sector de combustibles diésel o queroseno como para el sector de gasolina, lo que permite producir componentes de manera flexible para ambos sectores con un solo proceso y sustancialmente a partir de glicerina únicamente.

El primer objeto de la presente invención es un proceso para la producción de componentes de mezclas de combustibles para diésel y gasolina a partir de glicerina únicamente, preferiblemente provenientes de procesos de origen biológico, que comprende las siguientes etapas:

a) hidrogenación catalítica de glicerina, con una conversión de al menos 50 % para obtener una mezcla de 1-propanol y 1,2-propanodiol en una relación molar entre sí de 50/50 a 90/10;

b) separación de 1-propanol, 1,2-propanodiol y glicerina de la mezcla de reacción de la etapa (a);

c) condensación del 1,2-propanodiol obtenido en la etapa (b) en presencia de un catalizador ácido para obtener 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano (PrDIOX);

d) eterificación de glicerina por reacción con 1-propanol, preferiblemente obtenido en la etapa de separación (b), en condiciones para obtener predominantemente 3-(n-propoxi)-1,2-propanodiol;

5 e) reacción del 3-(n-propoxi)-1,2-propanodiol obtenido en la etapa (d) y el 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano se obtuvo en la etapa (c) en presencia de un catalizador ácido para obtener 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano;

f) mantener la parte restante de 1-propanol obtenido en la etapa (b) para usos posteriores.

10 La presente invención se refiere en segundo lugar a un método para mejorar los niveles de rendimiento de combustibles diésel y gasolina mediante mezcla con componentes oxigenados provenientes de la transformación de glicerina, preferiblemente provenientes de procesos de origen biológico, que comprende:

15 a') hidrogenación catalítica de glicerina, con una conversión de al menos 50 % para obtener una mezcla de 1-propanol y 1,2-propanodiol en una relación molar entre sí de 50/50 a 90/10;

b') separación de 1-propanol, 1,2-propanodiol y glicerina de la mezcla de reacción de la etapa (a);

20 c') condensación del 1,2-propanodiol obtenido en la etapa (b) en presencia de un catalizador ácido para obtener 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano (PrDIOX);

d') eterificación de glicerina por reacción con el 1-propanol, preferiblemente obtenido en la etapa de separación (b), en condiciones para obtener predominantemente 3-(n-propoxi)-1,2-propanodiol;

25 e') reacción del 3-(n-propoxi)-1,2-propanodiol obtenido en la etapa (d) y el 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano obtenido en la etapa (c) en presencia de un catalizador ácido para obtener 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano;

f) uso de la parte restante del propanol obtenido en la etapa (b) como componente, preferiblemente biocomponente, para una mezcla de combustible de gasolina;

30 g') uso del 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano obtenido en la etapa (e) como componente, preferiblemente biocomponente, para una mezcla de combustible diésel.

35 De acuerdo con la presente invención, las etapas (a'), (b'), (c'), (d') y (e') antes mencionadas del método para mejorar los niveles de rendimiento de los combustibles diésel y gasolina, se puede realizar bajo las mismas condiciones generales y particulares y se pueden obtener los mismos productos intermedios que en las correspondientes etapas (a), (b), (c), (d) y (e) del presente proceso para producir componentes de mezcla para diésel y gasolina.

40 De acuerdo con el método antes mencionado para mejorar los niveles de rendimiento de los combustibles, en dichos pasos (f) y (g'), dicho 1-propanol y 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano se mezclan con gasolina y diésel, respectivamente, en una cantidad comprendida independientemente entre 0,5 % en volumen y 15 % en volumen, preferiblemente comprendida entre 1 % en volumen y 10 % en volumen, con respecto al volumen de cada mezcla así obtenida.

45 Para el propósito de la presente invención, se puede usar cualquier mezcla de hidrocarburos utilizable como combustible. En particular, la mezcla de hidrocarburos se puede seleccionar entre diésel, gasolina, biodiésel, diésel verde y mezclas de los mismos.

Otros temas y características de la presente invención quedarán claros en la siguiente descripción y reivindicaciones.

50 Para los propósitos de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, las definiciones de los rangos numéricos siempre incluyen los extremos a menos que se especifique lo contrario. Las presiones siempre se expresan como presiones absolutas.

55 En la descripción de las realizaciones de la presente invención, el uso de los términos "que comprende" y "que contiene" indica que las opciones descritas, por ejemplo, con respecto a las etapas de un método o de un proceso o los componentes de un producto o de un dispositivo, no son necesariamente todo incluido. Sin embargo, es importante señalar que la presente solicitud también se refiere a las realizaciones en las que el término "comprende" en relación con las opciones descritas, por ejemplo, con respecto a las etapas de un método o de un proceso o los componentes de un producto o de un dispositivo, debe interpretarse como "que consiste esencialmente en" o "que consiste en", aunque esto no se indique explícitamente.

A los efectos de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, los porcentajes son siempre en peso, excepto en los casos en que se especifique lo contrario.

65 Para los propósitos de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, cada vez que se hace referencia a un compuesto, ya sea un reactivo o un producto, del cual pueden existir diferentes estereoisómeros, por ejemplo,

enantiómeros (R)-(S) en el caso de que exista al menos un carbono sp^3 asimétrico, dicha referencia a dicho compuesto comprende todos sus posibles estereoisómeros.

5 Para los propósitos de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, "molécula con una estructura de 1,3-dioxolano" significa cualquier molécula cíclica que comprende el núcleo de 1,3-dioxolano.

10 Para los propósitos de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, "molécula con una estructura de 1,3-dioxano" significa cualquier molécula cíclica que comprende el núcleo de 1,3-dioxano. Para los propósitos de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, compuesto "eterificado" (por ejemplo, "diol eterificado" o "acetal cíclico eterificado") significa un compuesto que comprende al menos un grupo funcional éter (por ejemplo, OR') en su fórmula estructural, siendo R' un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

15 Para los propósitos de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, "compuesto de carbonilo" significa un compuesto caracterizado por un grupo funcional C = O que, cuando reacciona con un diol, puede generar un aducto tal como un acetal o un cetal. Los compuestos de carbonilo comprenden, por ejemplo, adhehidos, cetonas, urea, alquilcarbonatos, dialquilcarbonatos, etc.

20 Para los propósitos de la presente invención, el término "diésel" significa una mezcla compuesta principalmente por hidrocarburos tales como parafinas, hidrocarburos aromáticos y naftenos, que tienen típicamente de 9 a 30 átomos de carbono, que pueden usarse como combustible. Generalmente, la temperatura de destilación del diésel está comprendida entre 180 °C y 450 °C. Dicho diésel puede seleccionarse entre los diéseles que se ajustan a las especificaciones de diésel para el transporte de acuerdo con la norma EN 590: 2009 o entre los diéseles que no se ajustan a dichas especificaciones. Dicho diésel podrá tener una densidad, a 15 °C, determinada de acuerdo con la norma EN ISO 12185: 1996/C1: 2001, comprendida entre 780 kg/m³ y 845 kg/m³, preferiblemente comprendida entre 25 800 kg/m³ y 840 kg/m³. Dicho diésel puede tener un punto de inflamación, de acuerdo con la norma EN ISO 2719: 2002, mayor o igual a 55 °C, preferiblemente mayor o igual a 65 °C. Dicho diésel puede tener un índice de cetano, determinado de acuerdo con la norma EN ISO 5165: 1998, o la norma ASTM D6890: 2008, mayor o igual a 47, preferiblemente mayor o igual a 51.

30 Los diéseles que se pueden utilizar con éxito para los fines de la presente invención pueden ser todos los conocidos, posiblemente derivados de la combinación de mezclas de diésel de diferentes orígenes y composiciones. Preferiblemente la proporción de azufre de estas mezclas de diésel está comprendida entre 200 y 1 mg/kg, e incluso más preferiblemente entre 10 y 1 mg/kg. Los diéseles típicos pueden ser destilados medios, preferiblemente con un punto de ebullición comprendido entre 180 y 380 °C, tales como diésel de destilación primaria, diésel de destilación al vacío, diésel de craqueo térmico o catalítico, como diésel desulfurado de craqueo catalítico fluido, aceite de ciclo ligero 35 (LCO), diésel de un proceso Fischer-Tropsch o de origen sintético. El término "diésel" también comprende las denominadas mezclas de diésel verde y biodiésel y sus mezclas con diésel de refinería tradicionales.

40 Para los propósitos de la presente descripción, el término "gasolina" significa una mezcla que comprende predominantemente hidrocarburos tales como, a modo de ejemplo, parafinas, hidrocarburos aromáticos y naftenos, que tienen típicamente de 5 a 12 átomos de carbono, que pueden usarse como combustible, caracterizado por un T95 (ASTM D86) no superior a 250 °C, preferiblemente no superior a 240 °C, donde T95 significa la temperatura a la que se destila el 95 % en volumen de la gasolina. Dicha gasolina puede tener una densidad comprendida entre 855 y 910 kg/m³. Las gasolinas utilizables son las que se derivan de procesos catalíticos, preferentemente derivados de procesos de Craqueo Catalítico Fluido (FCC), de procesos de reformado y mezclas de los mismos. En particular, se pueden usar gasolinas HCN, es decir gasolinas pesadas (punto de ebullición inicial 150 °C) de FCC, como tales o desulfuradas, y gasolinas reformadas pesadas (punto de ebullición inicial 150 °C) a partir del reformado, o mezclas de las mismas.

50 Preferiblemente, el contenido de azufre de estas mezclas de gasolina está comprendido entre 50 y 0,1 mg/kg, e incluso más preferiblemente entre 10 y 0,5 mg/kg.

55 El proceso de acuerdo con la presente invención permite por tanto la reconversión completa de la glicerina derivada como subproducto de procesos de tratamiento de grasas animales o vegetales para la obtención de biocombustibles. Esto no excluye, para los propósitos de la presente invención, que la glicerina suministrada tenga otros orígenes o fuentes, tales como un origen sintético.

60 La glicerina usada en el proceso de acuerdo con la presente invención se suministra en parte en la etapa de hidrogenación (a), en parte en la etapa de eterificación (d) con 1-propanol. Un experto en la materia decide la cantidad relativa de glicerina suministrada en las dos etapas basándose en la relación en peso deseada entre los dos productos finales del proceso, obtenidos como tales o utilizados en mezcla con gasolina y diésel, respectivamente. La glicerina suministrada tiene preferiblemente un grado de pureza comercial de al menos el 98 %. De lo contrario, se puede purificar previamente a partir del exceso de sales y agua que pueda estar presente en el caso de que se derive de la transesterificación de triglicéridos. Antes de que la glicerina bruta derivada de dichos procesos (80-85 %) pueda ser 65 utilizada en el proceso de acuerdo con la presente invención, se somete a un pretratamiento de purificación para

obtener glicerina con el grado de pureza deseado. Dicha purificación se puede realizar, por ejemplo, mediante un proceso que comprende dos etapas:

– en la primera etapa se eliminan las sales contenidas en la glicerina bruta, provenientes de la producción de FAME, mediante tratamiento sobre resinas intercambiadoras de ácido como Amberlyst 15, Amberlyst 36, realizando la remoción preferiblemente a temperaturas comprendidas entre 0 y 60 °C e incluso más preferiblemente entre 15 y 30 °C, operando a presión atmosférica;

– en la segunda etapa se eliminan las impurezas presentes en la glicerina bruta, principalmente agua con pequeñas cantidades de metanol, mediante destilación fraccionada, hasta obtener un contenido de glicerina de al menos 95-96 %.

Se describen más detalles relacionados con la purificación de glicerina, por ejemplo, en “PERP Report Glycerin conversion to propylene glycol 06/07S4, marzo de 2008”. La glicerina resultante de las etapas descritas anteriormente puede usarse en el proceso de acuerdo con la presente invención sin ninguna purificación adicional.

De acuerdo con la etapa (a) del proceso de acuerdo con la presente invención, la glicerina se hidrogena con hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador adecuado para obtener una mezcla de 1-propanol y 1,2-propanodiol en proporciones seleccionadas para obtener al final del presente proceso la proporción deseada de 1-propanol y 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano. Por ejemplo, si los dos componentes deben obtenerse en una proporción molar de 1/1, la etapa (a) debe realizarse para producir 1-propanol y 1,2-propanodiol en proporciones molares de 2/1.

El paso (a) también se puede realizar en un solo paso reactivo, o en dos subetapas en secuencia, primero produciendo sustancialmente 1,2-propanodiol y posteriormente hidrogenando parte de éste a 1-propanodiol. En el caso de dos subetapas, se pueden realizar en dos reactores separados o en diferentes zonas del mismo reactor, en las que existen condiciones y catalizadores específicos. Los métodos, catalizadores y condiciones de proceso para obtener en uno o dos pasos altas conversiones y selectividad, así como la relación deseada entre los dos productos 1-propanol y 1,2-propanodiol son conocidos en el estado de la técnica y reportados en numerosas publicaciones, por ejemplo, en J. Mol. Cat. A Chem., Vol. 365 (2012), pág. 24; Catal. Sci. Technol. 2011, 1, 179-190; Apl. Catal. B: Envir. 2016, 193, 75.

La etapa de hidrogenación (a) de glicerina se puede realizar, por ejemplo, haciendo reaccionar glicerina con hidrógeno en presencia de un catalizador de reducción. Los catalizadores de reducción que se pueden utilizar pueden ser todos los conocidos. Por ejemplo, cromita de cobre, óxidos mixtos de cromo-zinc-cobre, metales nobles sobre carbón, metales nobles sobre óxido de hierro, en particular paladio sobre carbón, platino sobre carbón y paladio sobre óxido de hierro.

La etapa (a) se puede realizar en glicerina como tal, o en presencia de un disolvente. Posibles disolventes que se pueden utilizar son, por ejemplo, los mismos productos de reacción 1-propanol y/o 1,2-propanodiol o una mezcla de los mismos, preferiblemente en las mismas proporciones deseadas para el producto de la reacción de hidrogenación. Otro disolvente o codisolvente puede ser agua, que sin embargo constituye un producto de reacción y siempre está presente en la mezcla que sale de la etapa (a). La reacción de hidrogenación se puede realizar a una temperatura comprendida entre 100 °C y 250 °C, bajo una presión de hidrógeno comprendida entre 0,1 y 10 MPa absolutos. La conversión de la glicerina (calculada como un % de glicerina reaccionada con respecto a la glicerina suministrada) es al menos del 50 %, preferiblemente del 55 % al 99 %, más preferiblemente del 60 al 90 %.

En las condiciones antes mencionadas, se obtienen mezclas de 1-propanol y 1,2-propanodiol, conteniendo cantidades menores, como máximo hasta 5 % en peso con respecto al peso de 1-propanol y 1,2-propanodiol, producido, de 2-propanol y 1,3-propanodiol. La mezcla de productos de reacción también puede comprender acetol en cantidades no superiores al 15 % en peso de los productos principales, así como cualquier glicerina sin reaccionar. Otros subproductos de reacción, tales como etilenglicol, etanol, propano, pueden estar presentes en una cantidad total inferior al 5 %, preferiblemente inferior o igual al 2 % en peso con respecto al peso total de propanol y propanodiol. Preferiblemente, el 1-propanol y el 1,2-propanodiol se obtienen en proporciones molares entre sí comprendidas entre 60/40 y 80/20, más preferiblemente entre 65/35 y 75/25.

El proceso de acuerdo con la presente invención se puede realizar usando un equipo de presión convencional conocido por un experto en la técnica.

La etapa de separación (b) de la mezcla de productos obtenida en la etapa (a) se puede realizar normalmente mediante destilación fraccionada, de forma continua o discontinua, preferiblemente de forma continua, utilizando, por ejemplo, una columna de fraccionamiento de tamaño apropiado. La etapa de separación (b) también se puede realizar a través de dos o más columnas de destilación, colocadas en serie entre sí. Los puntos de ebullición y los diagramas de fases de los diferentes compuestos y mezclas de los mismos son bien conocidos y están adaptados para permitir la separación mediante una única destilación de al menos los componentes principales de la mezcla, es decir: agua, 1-propanol con posibles cantidades menores de 2-propanol, 1,2-propanodiol con posibles cantidades más pequeñas de 1,3-propanodiol, glicerina con cualquier acetal formado como intermedio. Las columnas utilizadas pueden ser de acero inoxidable u otros materiales adecuados según se conoce en el estado de la técnica.

De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, la separación de los productos de reacción de la etapa (a) se puede realizar mediante una primera columna que opera a presión atmosférica que separa como último producto una mezcla de alto punto de ebullición que contiene 1,2-propanodiol, glicerina y posiblemente acetol, posteriormente separados por destilación atmosférica o al vacío del propanodiol. La corriente que contiene agua, n-propanol e isopropanol, así como cualquier subproducto como el etanol, se envían, de acuerdo con una técnica conocida aplicada a mezclas similares obtenidas en otros procesos, a un sistema de destilación que comprende dos columnas interconectadas que operan a presión atmosférica y a presión reducida, lo que se conoce como "destilación por cambio de presión", que permite separar el 1,2-propanol y el 1,3-propanol de su mezcla azeotrópica con agua.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la glicerina sin reaccionar separada en la etapa (b) se recicla a la etapa (a), junto con cualquier acetol formado como subproducto.

Para los usos de 1-propanol como componente de mezcla de gasolinas, la posible presencia de 2-propanol en mezcla no representa ningún inconveniente y también se puede utilizar con éxito como componente de gasolinas, sin más separación. También para la parte de 1-propanol utilizada para suministrar la etapa de esterificación posterior (d), la posible presencia de 2-propanol no representa un inconveniente, incluso si el éter isopropílico obtenido correspondientemente es igualmente utilizable en la etapa (e) del proceso. De acuerdo con la presente invención, para obtener el 2-etil-4-(isopropoximetil)-1,3-dioxolano correspondiente.

Cualquier 1,3-propanodiol formado como subproducto no necesita separarse del 1,2-propanodiol y puede suministrarse junto con este último a la etapa de condensación (c) y posiblemente separarse más tarde por destilación.

De acuerdo con la etapa (c) de la presente invención, el 1,2-propanodiol obtenido en la etapa de separación (b) se somete a una reacción de condensación en presencia de un catalizador ácido adecuado. Tal reacción es una autocondensación en la que dos moléculas de 1,2-propanodiol reaccionan juntas para proporcionar el acetal cíclico 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano. Preferiblemente, dicha etapa de condensación se realiza a una temperatura comprendida entre 100 °C y 300 °C, más preferiblemente entre 110 °C y 200 °C. En un aspecto particularmente preferido, dicha etapa (c) se realiza a una temperatura comprendida entre 115 °C y 150 °C.

Preferiblemente, dicha reacción de condensación se realiza manteniendo la mezcla de reacción en la fase líquida. Para ello, es preferible realizar la reacción manteniendo la mezcla que comprende 1,2-propanodiol a una presión comprendida entre 0,5 MPa y 5 MPa, más preferiblemente a una presión comprendida entre 1 MPa y 4 MPa.

Los catalizadores ácidos adecuados para realizar la reacción en la etapa (c) pueden ser en general los catalizadores ácidos heterogéneos normalmente usados en reacciones de esterificación o deshidratación de alcoholes y dioles para obtener compuestos insaturados. Por ejemplo, dicho catalizador ácido se puede seleccionar a partir de resinas de intercambio iónico ácidas, zeolitas en forma ácida, silico-alúmina, ácido fosfórico soportado y mezclas de los mismos.

Las resinas de intercambio iónico ácidas se pueden usar directamente en forma de microesferas, como normalmente están disponibles en el mercado. Las zeolitas ácidas y la silicoalúmina se extruyen preferiblemente junto con un aglutinante.

Las resinas ácidas que se pueden utilizar son las que contienen grupos sulfónicos o carboxílicos como grupos ácidos.

Se pueden usar resinas comerciales, tales como Amberlyst A-36, Amberlyst A-70, Amberlyst BD-20, Amberlite IR-120, Amberlite IRC-86, Amberlite IRC-50, Nafion.

Las zeolitas preferidas son zeolitas de poros medianos o grandes, incluso más preferiblemente, zeolita Y, zeolita Beta o zeolita ZSM-5.

Las zeolitas se utilizan en forma ácida, es decir, en la forma en que los sitios catiónicos presentes en su estructura están ocupados al menos en un 50 % por iones de hidrógeno, y se prefiere especialmente que al menos el 90 % de los sitios catiónicos estén ocupados por iones de hidrógeno.

Dicha etapa (c) se puede realizar de forma discontinua o continua y preferiblemente se realiza de forma continua.

La velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) de la mezcla de reacción en el catalizador está comprendida preferiblemente entre 0,1 y 20 h⁻¹ y más preferiblemente está comprendida entre 1 y 12 h⁻¹. En un aspecto particularmente preferido, la velocidad espacial está comprendida entre 2 y 8 h⁻¹.

Preferiblemente, la reacción de condensación de la etapa (c) se realiza en al menos un reactor catalítico de lecho fijo.

En un aspecto preferido, dicha condensación se puede realizar en al menos un reactor de lecho fijo que recicla continuamente los reactivos no convertidos. La proporción de reciclado puede estar comprendida en el rango entre 10 y 25, y preferiblemente está comprendida entre 15 y 20.

La reacción se puede realizar con otros sistemas de reacción, tales como un CSTR (reactor de tanque agitado continuo) o un reactor de lecho ebullido.

5 De acuerdo con la etapa (d) del proceso de acuerdo con la presente invención, se obtiene 3-propoxi-1,2-propanodiol mediante un proceso de eterificación con glicerol con 1-propanol obtenido tras la etapa de separación (b), según métodos convencionales, por ejemplo, haciendo reaccionar el glicerol con 1-propanol en presencia de al menos un catalizador ácido. Preferiblemente, el 1-propanol usado en la etapa (d) proviene en parte o, más preferiblemente, todo de la etapa de separación (b) y por lo tanto constituye una parte del 1-propanol obtenido por hidrogenación de la glicerina en la etapa (a). Alternativamente, al menos una parte del 1-propanol suministrado a la etapa (d) se obtiene de una manera diferente, preferiblemente biológicamente, por ejemplo, de la fermentación de biomasa o de derivados de biomasa, en particular de biomasa lignocelulósica o biomasa de algas. El uso en la etapa (d) de una parte de 1-propanol no obtenido de la misma glicerina puede permitir ventajosamente un ajuste más efectivo y que cumpla con los requisitos del mercado del presente proceso, si procede, por ejemplo, utilizando una proporción mayor de 1-propanol producido por la hidrogenación de glicerina como componente de mezcla para gasolinas, con respecto a lo permitido por la estequiometría del proceso, o por las condiciones temporales en las que se realiza, sin tener que cambiarlas sustancialmente.

20 La etapa (d) se realiza convenientemente haciendo reaccionar la glicerina en presencia de 1-propanol y de un catalizador ácido y posiblemente en presencia de un disolvente. Los catalizadores ácidos que pueden usarse con éxito son, por ejemplo, resinas de intercambio de ácido, zeolitas ácidas, silico-alúmina, ácido fosfórico soportado. Las resinas de intercambio de ácido se pueden usar directamente en forma de microesferas, como normalmente las proporciona el productor; las zeolitas ácidas y la silico-alúmina se extruyen preferiblemente usando cualquier aglutinante conocido, por ejemplo, alúmina. La etapa (d) se realiza preferiblemente usando el mismo 1-propanol que el disolvente, es decir, en cantidades estequiométricas o en un exceso razonable con respecto a la glicerina. En este último caso, un experto en la técnica puede evaluar la cantidad en exceso para no favorecer la formación de glicerina eterificada en dos de sus tres posiciones oxigenadas. La relación molar alcohol/glicerina está comprendida preferiblemente entre 1 y 5.

30 Preferiblemente, la reacción se realiza a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C ya una presión comprendida entre 1 y 20 atm. La velocidad espacial en el caso de un proceso realizado de forma continua está comprendida preferentemente entre 0,1 y 20 horas⁻¹. Se prefiere la eterificación en la posición 1, utilizando un reactor de lecho fijo, con una selección de tiempos de contacto bajos. El suministro de los reactivos al reactor se puede realizar a contracorriente o en paralelo.

35 De acuerdo con la etapa (e) del proceso de acuerdo con la presente invención, la reacción se realiza, en presencia de un catalizador ácido, seleccionado de 3-(n-propoxi)-1,2-propanodiol obtenido en la etapa (d) y 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano obtenido en la etapa (c) para obtener 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano.

40 En particular, en dicha etapa (e) se hace reaccionar 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano en presencia de un catalizador ácido con 3-(n-propoxi)-1,2-propanodiol intercambiando selectivamente el residuo diol del ciclo del dioxolano con hidroxilos vecinos de dicho 3-(n-propoxi)-1,2-propanodiol. En la reacción, se forma 1,2-propanodiol como un coproducto que posteriormente se separa, normalmente por destilación, y se recicla a la etapa (c) para formar más 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano. Preferiblemente, la reacción se realiza en presencia de cantidades sustancialmente equimolares de dos reactivos, pero el alcance de la presente solicitud de patente no excluye la realización de la reacción con diferentes proporciones, por ejemplo, en relaciones molares entre 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano y 3-(n-propoxi)-1,2-propanodiol comprendidas entre 65/35 y 35/65.

50 En el caso de que el 3-(n-propoxi)-1,2-propanodiol de la etapa (d) se mezcle con cantidades menores de 2-propoxi-1,3-propanodiol, preferiblemente menos del 30 % en moles, más preferiblemente menos del 10 % en moles, con respecto a los moles totales de los dos dioles eterificados, formados como subproducto, esto no necesita ninguna separación de acuerdo con la presente invención, pero puede contribuir, al reaccionar con 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano en las mismas condiciones operativas que en la etapa (e), para la formación de 2-etil-5-propoximetil-1,3-dioxano, que sin embargo constituye un biocomponente de mezcla deseable para diésel.

55 La etapa (e) del proceso de acuerdo con la presente invención se puede realizar a una temperatura comprendida entre 30 °C y 150 °C y preferiblemente se realiza a una temperatura comprendida entre 40 °C y 120 °C. En un aspecto particularmente preferido, dicho proceso se realiza a una temperatura comprendida entre 40 °C y 80 °C.

60 Preferiblemente, dicha etapa (e) del proceso de acuerdo con la invención se realiza manteniendo la mezcla de reacción en la fase líquida. Para ello, el proceso se puede realizar a una presión comprendida entre 0,5 MPa y 5 MPa y preferiblemente se realiza a una presión comprendida entre 1 MPa y 4 MPa.

65 La proporción de reciclado puede estar comprendida en el rango entre 10 y 25, y preferiblemente está comprendida entre 15 y 20.

En un aspecto preferido, dicho proceso se puede realizar en al menos un reactor de lecho fijo que recicla continuamente los reactivos no convertidos.

5 El catalizador ácido usado en el proceso de acuerdo con la presente invención puede seleccionarse entre resinas de intercambio iónico ácidas, zeolitas en forma ácida, silicoalúmina, ácido fosfórico soportado y mezclas de los mismos. Los catalizadores ácidos adecuados son los mismos descritos anteriormente, en general y en particular, para realizar la etapa (c).

10 Es importante señalar que los acetales cíclicos obtenidos al final de las etapas (c) y (e) del proceso de acuerdo con la presente invención, pueden estar en forma de mezclas de diferentes isómeros geométricos y/u ópticos. Para los fines de la presente invención, se pueden utilizar isómeros individuales o mezclas de dichos isómeros como componentes de mezcla para diésel.

15 Será evidente para un experto en la materia que la determinación en la relación deseada entre 1-propanol y 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano obtenida al final del presente proceso, determina automáticamente, considerando las pérdidas debidas a cualquier subproducto, las proporciones de los diferentes reactivos en las etapas del proceso y las cantidades relacionadas de glicerina suministradas respectivamente a las etapas (a) y (d), de acuerdo con las normas estequiométricas habituales.

20 La presente invención se ilustra ahora en particular con referencia al diagrama de proceso presentado en la Figura 1, sin que esto pretenda limitar el alcance general de la reacción como se reivindica en este documento de ninguna manera.

25 Con referencia a la Figura 1, la glicerina (7) refinada con un grado de pureza apropiado (99 %), se divide según las cantidades deseadas suministradas a los reactores de hidrogenación (1) y eterificación (4), respectivamente.

30 La glicerina (22) destinada a la hidrogenación se puede hacer reaccionar en fase gaseosa o líquida. En el primer caso, se mezcla con un gran exceso de hidrógeno procedente en gran parte de la corriente (20) de reciclado y parcialmente del suministro de reposición (19). La mezcla se envía luego al reactor de hidrogenación en la fase gaseosa (1) que opera en el siguiente rango de condiciones de operación: temperatura: 220-275 °C; presión: 2-4 MPa; LHSV: 0,2-0,7 h⁻¹; Relación hidrógeno/glicerina: 450-700. Si la glicerina reacciona en la fase líquida, se suministra glicerina (22) posiblemente en solución acuosa concentrada, e hidrógeno (19, 20) a un reactor que típicamente opera en el siguiente rango de condiciones de operación: temperatura: 100-200 °C; presión: 3-6 MPa; LHSV: 0,2-0,5 h⁻¹; Relación hidrógeno/glicerina: 3-50.

35 La conversión de glicerina es típicamente superior al 70 %, pero incluso puede alcanzar una conversión casi completa (99 %), de acuerdo con las condiciones de reacción, mientras que la relación molar (n + iso)-propanol/1,2-propanodiol es preferiblemente comprendido entre 1,5 y 4 y puede ser ajustado por un experto en la técnica usando parámetros tales como tiempo de contacto, temperatura, presión de hidrógeno y tipo de catalizador. Tal rango de relaciones permite la producción ventajosa y flexible de acuerdo con la demanda del mercado tanto de la mezcla de biocomponentes para mezclas de gasolina como para mezclas de diésel. Los productos a la salida del reactor se enfrían (no se muestra en la figura) y posteriormente se envían con la línea (9) a una unidad (5) de separación que comprende un separador de hidrógeno y el sistema de destilación de los productos condensados, preferiblemente que comprende varias columnas. El hidrógeno separado de la fracción condensada se recicla al reactor (1) de hidrogenación a través de la línea (20), mientras que la fracción líquida se separa por destilación a través de un sistema que normalmente comprende una primera columna que opera a presión atmosférica que se separa como último producto. una mezcla de alto punto de ebullición que contiene 1,2-propanodiol, glicerina y posiblemente acetol, posteriormente separada por destilación atmosférica o al vacío del propanodiol. La mezcla que contiene agua, n-propanol e isopropanol, así como cualquier subproducto como el etanol, se envía, de acuerdo con una conocida técnica aplicada a mezclas similares obtenidas en otros procesos, a un sistema de destilación que comprende dos columnas interconectadas que operan a presión atmosférica y a presión reducida, lo que se conoce como "destilación por cambio de presión", que permite separar el 1,2-propanol y el 1,3-propanol de su mezcla azeotrópica con agua. Una corriente normalmente inferior al 5 % en peso con respecto a la corriente suministrada por la línea 9, está por tanto separada por la unidad (5) a través de la corriente 12, que contiene predominantemente agua y cantidades menores, es, normalmente menos del 20 % en peso, con respecto a la corriente real, de compuestos volátiles como propano, metanol y alcohol etílico. Una corriente de 1,2-propanodiol y una corriente de 1-propanol, comprende posiblemente también 2-propanol, salen de la unidad (5) de separación. El 2-propanol se puede usar directamente como componente de mezcla para la mezcla de gasolina.

60 El 1,2-propanodiol se envía al reactor de condensación (2), cargado con una resina ácida, donde tiene lugar la condensación a 2-etil-4 metil-1,3-dioxolano (PRDIOX). La reacción se puede realizar en el siguiente intervalo de condiciones operativas: Temperatura: 150-200 °C; Presión: 0,5-2 MPa; LHSV: 0,3-1,0 h⁻¹

65 Los productos que salen del reactor se envían a una sección de separación (incluida en la unidad 2 en la figura 1) que tiene como objetivo separar el PRDIOX del resto de componentes. El 1,2-propanodiol se recicla al reactor mientras

que el agua se envía a la sección de tratamiento. La pequeña cantidad de aldehído propiónico que se forma durante la reacción se puede utilizar junto con el PRDIOX para la síntesis posterior de 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano.

5 La parte restante de la glicerina procedente de la línea (7) se suministra a través de la línea (16), junto con la cantidad preseleccionada de 1-propanol (15) procedente de la unidad (5) de separación, al Reactor (4) cargado con una resina ácida que opera en el siguiente rango de condiciones de operación:

Temperatura: 110-170 °C; Presión: 1-6 MPa; LHSV: 0,2-1 h⁻¹; propanol/glicerina (relación molar): 2: 1- 15: 1

10 Los productos de reacción a la salida del reactor se envían a la sección de separación (no mostrada en la figura 1 e incluida en la unidad (4)) de la cual se obtienen los siguientes:

- glicerina y propanol sin reaccionar que se reciclan al reactor;

15 • agua que se envía a la sección de tratamiento antes de la descarga con la línea 17;

- el 3-(n-propoxi)-1,2-propanodiol que se envía (6) junto con el 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano (PRDIOX) (11) al reactor (3) para la síntesis de 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano.

20 La mezcla de 3-propoxi-1,2-propanodiol y 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano se envía al reactor (3) de lecho fijo, cargado con una resina ácida, que opera en la siguiente gama de condiciones de funcionamiento:

Temperatura: 30-60 °C; presión: 0,1-2,0 MPa; LHSV: 1-4 h⁻¹; PRDIOX/PRPDO (relación por peso): 1: 0.5 - 1: 2.

25 El producto de reacción se envía a la sección de separación (no mostrada en la figura 1) de la cual se obtienen los siguientes:

- El producto deseado 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano (18)

30 • Los componentes PRDIOX y MPP sin reaccionar que posteriormente se reciclan al reactor (3) de condensación

- El 1,2-propanodiol que se recicla al reactor (2) a través de la línea (14) para formar más PRDIOX.

35 Como puede deducirse de la descripción anterior, un aspecto particularmente ventajoso del proceso de acuerdo con la presente invención lo comprende su versatilidad. Dicho proceso permite, en cantidades mutuas variables según se prefiera, y por tanto en cantidades que pueden ser dirigidas y seleccionadas según los requerimientos del mercado, obtener tanto componentes de mezcla para mezclas de gasolinas como componentes de mezcla para diésel. Por ejemplo, si la gasolina y el diésel de origen fósil para el transporte se venden actualmente en proporciones de 0,34/1 en peso, puede ser deseable producir componentes de mezcla para gasolina y diésel en las mismas proporciones de peso. El proceso de acuerdo con la presente invención permite ventajosamente la producción de 1-propanol y 2-etil-4 (n-propoximetil)-1,3-dioxolano (PrPDO) en las mismas proporciones en peso (0,92/1 en moles) a partir de glicerina solamente, realizando la hidrogenación de la glicerina en la etapa (a) de manera que en la mezcla efluente del reactor se obtenga una relación molar 1-propanol/1,2-propanodiol igual a 1,9/1, y luego dividiendo el 1 -propanol separado por la columna de destilación en la proporción de 52 % suministrado a la etapa de eterificación (d) de la glicerina y 48 % para ser utilizado como biocomponente para gasolina. Si en cambio se produce 1-propanol y PrPDO en una proporción en peso de 1/1.03 (de acuerdo con una proyección reciente de la tendencia futura de los porcentajes de ventas de gasolina y diésel), sería posible cambiar el proceso de acuerdo con la presente invención para obtener tales proporciones simplemente cambiando las condiciones de hidrogenación de la glicerina en la etapa (a) de modo que en la composición efluente del reactor haya una relación molar 1-propanol/1,2-propanodiol de 3.6/1 y posteriormente dividiendo el 1-propanol separado de la columna de destilación en la proporción de 28 % suministrado a la etapa de eterificación (d) de la glicerina y 72 % destinado a su uso como biocomponente para gasolina.

50 Con el fin de poner en práctica la presente invención e ilustrarla más claramente, a continuación, se muestran algunos ejemplos no limitativos del alcance general de la misma.

55 Ejemplo

Reactivos y materiales

60 Cromita de cobre (Sigma-Aldrich)

Hidrógeno (Sapio)

Glicerina (99 % puro, Sigma-Aldrich)

65 Amberlyst 36 (Dow Chemical)

Amberlyst 70 (Dow Chemical)

5 La glicerina se suministra en dos corrientes a la etapa de hidrogenación (a) y a la etapa de eterificación (d), respectivamente, en proporciones de 4,6/1, respectivamente.

Ejemplo Etapas (a) y (b): Hidrogenación de glicerina a 1-propanol/1,2-propanodiol y separación de los productos así obtenidos.

10 Se cargan 10 g de catalizador que comprende cromito de cobre en un reactor de lecho fijo. Después de alojar el reactor en el horno y conectarlo con las líneas de suministro, se suministra nitrógeno a un caudal de 10 Nlh^{-1} durante 30 minutos y, mientras tanto, se presuriza a 5 MPa. Una vez finalizado este paso, se envía hidrógeno a la misma presión y el reactor se calienta a la temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente se suministra una solución de agua-glicerina al 80 % en peso en glicerina a un caudal tal que tenga un WHSV de glicerina igual a $0,4 \text{ h}^{-1}$ y, mientras tanto, el caudal de hidrógeno se ajusta para tener un H_2 /caudal de glicerina a la entrada del reactor de 6. Finalmente, la temperatura del reactor se lleva hasta $230 \text{ }^\circ\text{C}$. Los productos de reacción a la salida del reactor se recogen en un separador gas/líquido, mantenido a la temperatura de $10 \text{ }^\circ\text{C}$, para separar el hidrógeno, que se recicla al reactor, de la fase líquida, que se recoge y analiza a través de cromatografía de gases.

20 Los resultados del análisis de la mezcla de reacción destacaron:

Conversión de glicerina: 68 %;

25 Selectividad molar a 1-propanol: 45 %;

Selectividad molar a 1,2-propanodiol: 42 %;

Selectividad molar para acetol: 9 %;

30 Selectividad molar a 2-propanol: 2 %

La mezcla de reacción se suministra posteriormente a un sistema de separación que comprende dos columnas de destilación fraccionada en serie, que separan, respectivamente, la primera agua y propanol, y el segundo 1,2-propanodiol, dejando un residuo que comprende sustancialmente glicerina y acetol sin reaccionar, que se recicla al reactor de hidrogenación.

Ejemplo Etapa (d): Preparación de 3-propoxi-1,2-propanodiol (MPP)

40 Se cargan 10 cc de resina comercial Amberlyst 36 en un reactor de lecho fijo que tiene un volumen de 90 ml y se lleva a la temperatura de $147 \text{ }^\circ\text{C}$. Se suministra al reactor una solución de 1-propanol/glicerina con una relación molar de 5:1 con una velocidad espacial de $0,35 \text{ h}^{-1}$ y una presión de 3 MPa. La mezcla de reacción a la salida del reactor se analiza mediante GC indicando una conversión del 73,46 % de la glicerina y una selectividad de MPP del 93 %, con complemento al 100 % que comprende esencialmente 2,3-dipropoxi-propan-1-ol. El sistema catalítico no mostró ningún signo significativo de desactivación después de 1000 horas de tiempo en funcionamiento. Posteriormente, la mezcla de productos se somete a destilación obteniendo MPP con una pureza del 98,3 %. El exceso de propanol se recicla al autoclave, después de la separación de los subproductos y la adición de glicerina y 1-propanol de reposición fresca preparado de acuerdo con la etapa anterior (a), para mantener a proporción molar de 1-propanol/glicerina igual a 5: 1.

Ejemplo Etapa (c): Preparación de 2-etil-4-metil 1,3 dioxolano (PrDIOX)

55 Se cargan 20 cc de resina ácida Amberlyst 70 en un lecho fijo. Después de calentarlo a $180 \text{ }^\circ\text{C}$, se suministra 1,2-propanodiol a una velocidad espacial de $0,5 \text{ h}^{-1}$. La mezcla de reacción se mantiene en fase líquida manteniendo la presión del reactor a 0,7 MPa. La mezcla de productos a la salida del reactor se recoge y posteriormente se analiza mediante GC. La conversión del 1,2-propanodiol en 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano se completa sustancialmente en estas condiciones con una selectividad en el producto deseado del 96 %. El complemento a 100 comprende aldehído propiónico, que no se separa del producto principal. Se ha demostrado que el catalizador es estable en las condiciones de reacción y no se han observado signos significativos de desactivación después de aproximadamente 300 horas de tiempo en funcionamiento.

Ejemplo Etapa (e): Síntesis de 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano a partir de 2-etil-4, -metil-1,3-dioxolano PrPDO.

65 Se cargaron 60 cm^3 (aproximadamente 46 g) de catalizador ácido Amberlyst A-36 (Dow Chemical) en un reactor de lecho fijo con una longitud de 100 cm y un diámetro interno de 1 cm.

ES 2 871 853 T3

Después de llevar la temperatura del reactor a 55 °C, se suministró una mezcla que comprendía 20 % en peso de 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano (pureza 88 % en peso) y 80 % de 3-propoxi-1,2-propanodiol (pureza 99,3 % en peso).

La mezcla se suministra a la velocidad espacial de 4 h⁻¹.

5

La mezcla de reacción se mantiene en fase líquida aplicando una contrapresión al reactor de 4 MPa.

Durante la reacción se tomaron muestras de la mezcla de productos a la salida del reactor, las cuales se analizaron mediante cromatografía de gases.

10

El análisis de cromatografía de gases confirmó una conversión molar por etapa de 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano igual a 72% en moles. La selectividad molar del producto deseado 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano es de aproximadamente 89% en moles.

15

Finalmente, sin embargo, debe entenderse que se pueden realizar cambios y variaciones adicionales al proceso descrito e ilustrado en el presente documento que no se aparten del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de componentes de mezclas de diésel y gasolina a partir de glicerina únicamente, que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) hidrogenación catalítica de glicerina con una conversión de no menos del 50 % para obtener una mezcla de 1-propanol y 1,2-propanodiol en una relación molar entre ellos de 50/50 a 90/10;
- 10 b) separación de 1-propanol, 1,2-propanodiol y glicerina de la mezcla de reacción de la etapa (a);
- c) condensación del 1,2-propanodiol obtenido en la etapa (b) en presencia de un catalizador ácido para obtener 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano (PrDIOX);
- 15 d) eterificación de glicerina por reacción con 1-propanol, en condiciones para obtener predominantemente 3-(n-propoxi)-1,2-propanodiol;
- e) reacción del 3-(n-propoxi)-1,2-propanodiol obtenido en la etapa (d) y el 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano obtenido en la etapa (c) en presencia de un catalizador ácido para obtener 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano;
- 20 f) mantener la parte restante de 1-propanol obtenido en la etapa (b) para usos posteriores.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha glicerina se obtiene mediante procesos biológicos.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el 1-propanol utilizado en la etapa de eterificación (d) se obtiene en la etapa de separación (b).
- 25 4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha etapa de hidrogenación (a) se realiza en presencia de un catalizador seleccionado entre cromito de cobre, óxidos mixtos de cromo-zinc-cobre, metales nobles sobre carbón, metales nobles sobre óxido de hierro.
- 30 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en dicha etapa (a) la conversión de glicerina está comprendida entre 60 y 99 %, la temperatura está comprendida entre 100 °C y 250 °C, y la presión de hidrógeno está comprendida entre 0,1 y 10 MPa absolutos.
- 35 6. Proceso de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores en el que se utiliza glicerina que contiene impurezas de sales, agua y opcionalmente metanol, en el que dicho proceso comprende un pretratamiento de purificación de glicerina que comprende las siguientes etapas:
- 40 - eliminación de las sales contenidas en la glicerina mediante tratamiento con resinas de intercambio de ácido;
- eliminación de agua y posiblemente metanol por destilación fraccionada.
7. Proceso de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha etapa de condensación (c) se realiza en presencia de un catalizador ácido adecuado, a una temperatura entre 100 °C y 300 °C y una presión comprendida entre 0,5 y 5 MPa.
- 45 8. Proceso de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha etapa de eterificación (d) se realiza haciendo reaccionar la glicerina en presencia de 1-propanol y un catalizador ácido.
- 50 9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho catalizador ácido se selecciona entre resinas de intercambio de ácido, zeolitas ácidas, silico-alúmina, ácido fosfórico soportado.
10. Proceso de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el 1-propanol suministrado en dicha etapa (d) proviene de dicha etapa de separación (b) de los productos de hidrogenación.
- 55 11. Proceso de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha etapa (e) se realiza a una temperatura entre 40 °C y 120 °C ya una presión comprendida entre 0,5 MPa y 5 MPa.
- 60 12. Método para mejorar el desempeño de combustibles diésel y gasolina mediante mezcla con componentes oxigenados provenientes de la transformación de glicerina, que comprende:
- a') hidrogenación catalítica de glicerina con una conversión de no menos del 50 % para obtener una mezcla de 1-propanol y 1,2-propanodiol en una relación molar entre ellos de 50/50 a 90/10;
- 65 b') separación de 1-propanol, 1,2-propanodiol y glicerina de la mezcla de reacción de la etapa (a');

c') condensación del 1,2-propanodiol obtenido en la etapa (b') en presencia de un catalizador ácido para obtener 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano (PrDIOX);

5 d') eterificación de glicerina por reacción con 1-propanol, en condiciones para obtener predominantemente 3-(n-propoxi)-1,2-propanodiol;

e') reacción de 3-(n-propoxi)-1,2-propanodiol obtenido en la etapa (d') y 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano obtenido en la etapa (c') en presencia de un catalizador ácido para obtener 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano;

10 f') uso de la parte restante del propanol obtenido en la etapa (b') como componente para una mezcla de combustible de gasolina;

15 g') uso del 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano obtenido en la etapa (e') como componente para una mezcla de combustible diésel.

13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicha glicerina se obtiene mediante procesos biológicos.

20 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que el 1-propanol utilizado en la etapa de eterificación (d') se obtiene en la etapa de separación (b').

15. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la parte restante del propanol obtenido en la etapa (b') se utiliza como biocomponente para una mezcla de combustible de gasolina.

25 16. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 15, en el que el 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano obtenido en la etapa (e') se utiliza como biocomponente para una mezcla de combustible diésel.

30 17. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 16, en el que, en dichos pasos (f) y (g'), dicho 1-propanol y 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano se mezclan con gasolina y diésel, respectivamente, en una cantidad comprendida independientemente entre 0,5 % en volumen y 15 % en volumen con respecto al volumen de cada mezcla así obtenida, respectivamente.

35 18. Método de acuerdo con la reivindicación 17, en el que dicho 1-propanol y 2-etil-4-(n-propoximetil)-1,3-dioxolano se mezclan con gasolina y diésel, respectivamente, en una cantidad comprendida independientemente entre 1 % en volumen y 10 % en volumen con respecto al volumen de cada mezcla así obtenida, respectivamente.

