



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 353 834**

51 Int. Cl.:

C07C 209/48 (2006.01)

C07C 211/03 (2006.01)

C07C 211/21 (2006.01)

C07C 253/22 (2006.01)

C07C 255/03 (2006.01)

C07C 255/07 (2006.01)

C07D 317/36 (2006.01)

C07D 319/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08805816 .9**

96 Fecha de presentación : **20.05.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2152661**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**

54 Título: **Procedimiento de coproducción de carbonatos cíclicos y de nitrilos y/o de aminas grasos.**

30 Prioridad: **24.05.2007 FR 07 55236**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.03.2011

73 Titular/es: **ARKEMA FRANCE**
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es: **Gillet, Jean-Philippe y**
Dubois, Jean-Luc

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

DESCRIPCIÓN

**PROCEDIMIENTO DE COPRODUCCIÓN DE CARBONATOS CÍCLICOS Y DE
NITRILOS Y/O DE AMINAS GRASOS**

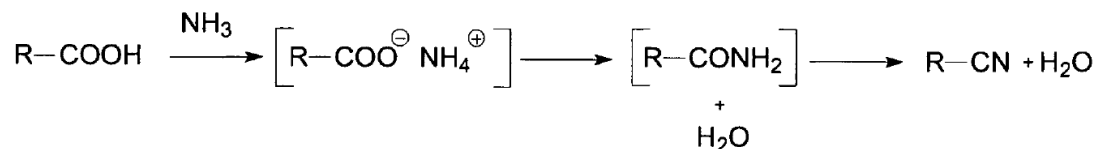
La invención se refiere a un procedimiento combinado
5 de síntesis, por una parte, de nitrilos y/o aminas grasos
y, por otra parte, de carbonatos de polioles, a partir de
aceites naturales.

La evolución actual en materia medioambiental ha
conducido, en los ámbitos de la energía y de la química, a
10 priorizar la explotación de materias primas naturales
procedentes de una fuente renovable. Estas restricciones
medioambientales establecen igualmente que hay que evitar
el transporte y almacenamiento de materias primas
peligrosas.

Un ejemplo de procedimiento industrial que usa un
15 ácido graso como materia prima es el de la fabricación de
nitrilos y/o de aminas grasos a partir de un ácido graso
que puede proceder de un triglicérido de origen animal o
vegetal. Este procedimiento se describe en la enciclopedia
20 Kirk-Othmer, Vol. 2, 4ª edición, pág. 411. La amina grasa
se obtiene en varias etapas. La primera consiste en una
metanolisis o una hidrólisis de un aceite vegetal o de
grasa animal que producen, respectivamente, el éster
metílico de un ácido graso o un ácido graso. A
25 continuación, el éster metílico del ácido graso se puede
hidrolizar para formar el ácido graso. A continuación, el
ácido graso es transformado en nitrilo por reacción con
amoníaco y, finalmente, en amina por hidrogenación del
nitrilo así obtenido.

30 La preparación de aminas grasas a partir de ácidos
grasos mediante un nitrilo data del año 1940. El esquema de

reacción de la síntesis de nitrilos se puede resumir de la forma siguiente.



Existen dos tipos de procedimientos basados en este esquema de reacción: un procedimiento por lotes en fase líquida que es realizado por la empresa CECA y un procedimiento continuo en fase vapor.

En el procedimiento por lotes, se carga el ácido graso o una mezcla de ácidos grasos con un catalizador que es, generalmente, un óxido metálico y, lo más frecuente, óxido de cinc. El medio de reacción se lleva hasta aproximadamente 150°C con agitación y, a continuación, se comienza a introducir amoníaco gaseoso. En un primer momento, se forma una sal de amonio o jabón de amonio. La temperatura del medio de reacción se lleva entonces hasta aproximadamente 250°-300°C, siempre con introducción de amoníaco. La sal de amonio se transforma en amida con liberación de una primera molécula de agua. A continuación, en un segundo momento y con ayuda del catalizador, la amida se transforma en nitrilo con formación de una segunda molécula de agua. Esta agua formada se elimina de forma continua del reactor arrastrando el amoníaco que no ha reaccionado y algunas de las cadenas grasas de las más ligeras. El paso por un deflegmador devuelve los compuestos grasos al medio de reacción, mientras que las aguas amoniacaes son enviadas a un sistema de recuperación de amoníaco, que puede ser reciclado. La reacción termina cuando no hay más grupos funcionales ácidos y el contenido en amida cumple las especificaciones.

En el procedimiento continuo, la reacción se produce en fase vapor a niveles de temperatura elevada y, generalmente, sobre un lecho fijo de alúmina, dopada o no.

La ventaja del procedimiento por lotes es que produce
5 nitrilos más puros, puesto que generalmente son destilados, lo que no sucede en el caso del procedimiento continuo. Por el contrario, el procedimiento continuo es más ventajoso cuando se trata de nitrilos de cadenas grasas insaturadas o poli-insaturadas, que son térmicamente más sensibles que
10 los compuestos de cadenas grasas saturadas. De hecho, en este procedimiento, el tiempo de estancia es breve y el índice de yodo, que indica el número de insaturaciones, se conserva mejor.

La etapa de síntesis de aminas grasas consiste en una
15 hidrogenación clásica de nitrilos grasos. Los catalizadores son numerosos, pero, preferiblemente, se usa níquel Raney o cobalto Raney. Para favorecer la formación de la amina primaria, se trabaja con una presión parcial de amoníaco, mientras que en caso de que se desee obtener una amina
20 secundaria no se usa presión parcial de amoníaco y se elimina, si es posible, el amoníaco formado durante la reacción.

Numerosas solicitudes de patentes describen las condiciones para realizar la síntesis de nitrilos de ácidos
25 grasos o de aminas grasas a partir de triglicéridos o de ésteres metílicos. Se pueden citar, por ejemplo, el documento JP 2000-7637, que describe la síntesis de nitrilos a partir de ésteres metílicos de ácidos grasos lineales o ramificados, insaturados o no, que tienen de 6 a
30 22 átomos de carbono, y de amoníaco, a una temperatura de entre 180°C y 350°C en presencia de un catalizador de tipo

óxido de niobio. La patente US 6.005.134 describe un procedimiento de síntesis de nitrilos alifáticos a partir de ácidos carboxílicos en C_6-C_{22} , de alquil ésteres de ácidos carboxílicos en C_{22} o a partir de triglicéridos, produciéndose la reacción con el amoníaco en presencia de un catalizador que comprende al menos titanio. Los resultados obtenidos indican, no obstante, rendimientos inferiores al partir de ésteres o de triglicéridos en comparación con ácidos. En la patente JP 10-195035 una catálisis con óxido de circonio dopado con hierro conduce a rendimientos excelentes de nitrilos, pero los autores mencionan la presencia de aminas ligeras relacionadas con la formación de metanol en el caso de ésteres metílicos. La patente US 4.601.730 describe un procedimiento para preparar simultáneamente nitrilos de ácidos grasos y glicerol a partir de triglicéridos. La reacción se realiza en 2 etapas, con producción en un primer momento de glicerol, agua, ácidos grasos, amidas de ácidos grasos y nitrilos por reacción con amoníaco, y, posteriormente, haciendo reaccionar de nuevo la mezcla de ácidos grasos, amidas grasas y nitrilos grasos con el amoníaco para convertir los ácidos y amidas grasas en nitrilos.

El procedimiento de síntesis de nitrilos y/o aminas grasos, realizado industrialmente a partir de ácidos grasos desde hace varias décadas, globalmente es satisfactorio. Sin embargo, presenta cierto número de inconvenientes. El principal inconveniente es que su implementación está, en la práctica, condicionada por el acceso a una materia prima específica, amoníaco en concreto, que requiere precauciones de almacenamiento y de utilización caras.

Cuando se usa un triglicérido como fuente de un ácido

graso para el procedimiento de síntesis de nitrilos y/o aminas grasos, el procedimiento produce glicerol, durante su primera etapa de metanolisis del triglicérido, pero también metanol durante la etapa consecutiva de hidrólisis.

5 A continuación, este metanol se purifica y concentra para ser reciclado para realizar la etapa de metanolisis inicial.

Existen varias vías de síntesis del carbonato de glicerol. Determinados procedimientos usan fosgeno, otros
10 una oxidación del glicerol en presencia de CO, documentos JP 6157509 y US 5.359.094, otros además una transesterificación con otro carbonato y, finalmente, otros procedimientos utilizan una transesterificación del glicerol con urea.

15 Desde hace varios años, el carbonato de glicerol se produce por transesterificación de carbonato de etileno con catálisis homogénea, documentos US 2.915.529, FR 2733232 y US 5.091.543. Otros procedimientos de síntesis de carbonato usan catalizadores heterogéneos, documento US 4.691.041.

20 La solicitud de patente EP 955298 describe un procedimiento de transesterificación de glicerol mediante urea, usando un catalizador que incluye sitios ácidos de Lewis asociado o no con contra-iones aniónicos de heteroátomos. Los experimentos han mostrado que el glicerol
25 aportado podría estar en forma de glicerina de calidad técnica.

La patente US 6.495.703 describe también un procedimiento de producción de carbonato de glicerol por transesterificación de urea. La reacción se realiza,
30 preferiblemente, en presencia de un agente deshidratante.

Se debe señalar que las reacciones de carbonatación

usando urea ya se han descrito para otros polioles, documentos EP 443758 y EP 581131.

En el procedimiento de síntesis de nitrilos y/o aminas grasos, es necesario adquirir y almacenar grandes cantidades de amoniaco, lo que represente un gran riesgo en caso de fuga, no solamente para el personal sino también para el entorno. Este almacenamiento impone, por consiguiente, restricciones importantes en el lugar de explotación de este tipo de procedimiento.

El problema que hay que resolver es limitar estos riesgos medioambientales manteniendo los resultados del procedimiento o, incluso mejor, mejorándolos.

La invención se refiere, por tanto, a un procedimiento combinado de producción de nitrilos y/o aminas grasos y de carbonatos de polioles a partir de un triglicérido natural, saturado o insaturado, en el que el mismo triglicérido natural servirá de materia prima para la síntesis de nitrilos y/o aminas grasos, por una parte, y de carbonatos de polioles, por otra parte. La síntesis de carbonatos de polioles se realiza por la acción de la urea sobre el poliol, y el amoniaco así producido podrá ser usado como reactivo, por una parte, para la etapa de amoniación del ácido graso procedente del triglicérido durante la síntesis del nitrilo y, por otra parte, para la etapa de hidrogenación del nitrilo durante la síntesis de la amina primaria.

La invención se refiere a un procedimiento combinado de producción de nitrilos y/o aminas grasos y de carbonatos de polioles a partir de un aceite natural que incluye las zonas siguientes:

I) zona de metanolisis o de hidrólisis de un aceite

natural que contiene un triglicérido de al menos un ácido graso que produce, por una parte, el metanolato del ácido graso o el ácido graso que responde a la fórmula general $R-COOR_1$, en la que R es un radical alquilo saturado o insaturado que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, preferiblemente de 11 a 17 átomos de carbono, R_1 es bien CH_3 en el caso de la metanolisis o bien H en el caso de la hidrólisis, y, por otra parte, glicerol,

II) zona de síntesis de una amina grasa que incluye las etapas siguientes: a) la transformación opcional inicial del metanolato del ácido graso en un ácido graso por hidrólisis del éster procedente de la etapa I), seguida en b) por una reacción de amoniación con amoniaco del ácido o del metanolato del ácido graso procedente de la zona I o del ácido procedente de la etapa a), para formar un nitrilo, y c) una reducción con hidrógeno del compuesto resultante de la etapa IIb, eventualmente en presencia de amoniaco, para obtener la amina correspondiente,

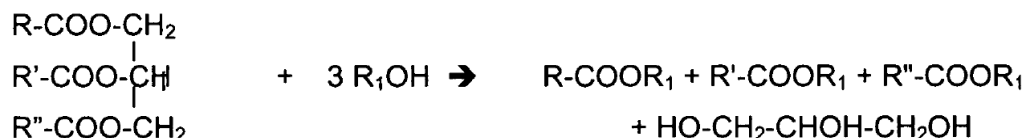
III) zona de síntesis de un carbonato de poliol por reacción de la urea, bien directamente con el glicerol, bien con el propilenglicol o el etilenglicol obtenidos tras una reducción por hidrogenación del glicerol, produciendo la reacción del poliol con la urea amoniaco,

IV) zona de recuperación del amoniaco procedente de la zona III, así como del procedente de la zona IIb, en la cual la reacción se realiza con un exceso de amoniaco y, eventualmente, del procedente de la zona IIc, para servir de alimentación para la amoniación de la etapa IIb y, eventualmente, la hidrogenación de la etapa IIc de la zona II.

El procedimiento de la invención se describe en

referencia al esquema simplificado adjunto de la figura 1.

La zona I es alimentada, por una parte, por la línea 1 con aceite natural que contiene un triglicérido y, por otra parte, con metanol o agua por la línea 2. La reacción de metanolisis o de hidrólisis del triglicérido se produce en la zona Ia según la reacción siguiente:



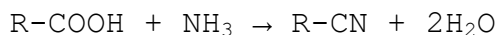
siendo R, R' y R'' radicales alquilo saturados o insaturados que tienen de 7 a 21 átomos de carbono, preferiblemente de 11 a 17 átomos de carbono, R, R' y R'' idénticos o diferentes, y siendo R₁ bien CH₃ o bien H.

Generalmente se separan por decantación, en la zona Ib, por una parte, el éster metílico del ácido graso o el ácido graso del triglicérido, que es conducido por la línea 3 a la zona II, y, por otra parte, el glicerol, que es conducido por la línea 11 a la zona III. Los compuestos residuales son extraídos de la zona I por la línea 19.

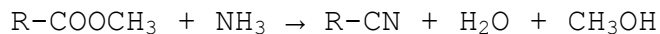
El éster metílico del ácido graso formado en la zona Ia es transferido a continuación a la zona IIa en la cual es sometido a hidrólisis para obtener el ácido graso correspondiente. El agua es introducida por la línea 5 y el metanol es extraído por la línea 6. Este metanol, eventualmente purificado, podrá ser reciclado en la zona I para la reacción de transesterificación.

El ácido graso procedente de la zona IIa o procedente directamente de la zona Ib, o el metanolato del ácido graso procedente de la zona Ib, se introduce en la zona IIb, en la cual es sometido a una reacción de amoniación con amoniaco en exceso para obtener el nitrilo graso según el

proceso de reacción siguiente:

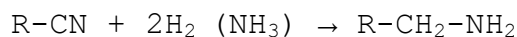


ó

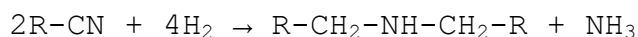


5 El amoniaco es introducido por la línea 7. El exceso de amoniaco y el agua producida a partir del ácido graso es extraído por la línea 8 y enviado a la sección IV para purificación. El exceso de amoniaco y el agua y el metanol producidos a partir del metanolato del ácido graso son
10 extraídos por la línea 14 y/o 8, pudiendo el metanol producido ser reciclado, tras purificación, en la zona I para la reacción de transesterificación.

El nitrilo procedente de la zona IIb es introducido en la zona IIc, en la cual es sometido a una reducción con
15 hidrógeno, eventualmente en presencia de amoniaco, según el proceso de reacción siguiente:

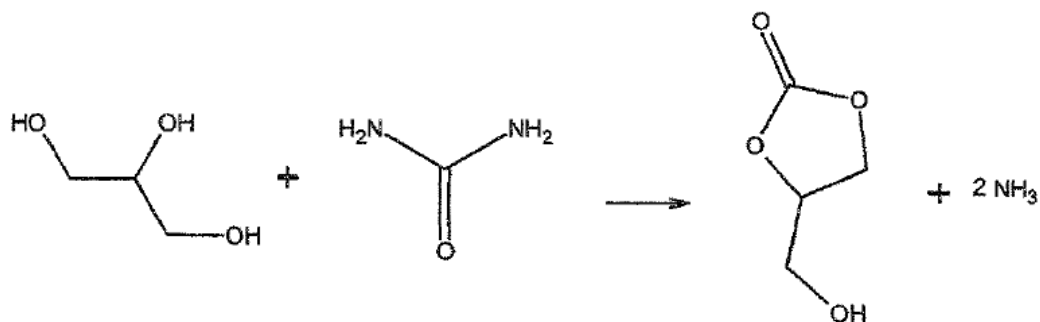


ó



20 El amoniaco es introducido en la zona IIc por la línea 17 y el hidrógeno por la línea 4. La amina grasa es extraída de la zona II por la línea 9 y el exceso de amoniaco es reenviado a la sección IV para purificación. En general, el amoniaco está en forma gaseosa para todas estas
25 operaciones, pero puede estar en forma licuada, acuosa o anhidra según los flujos.

El glicerol procedente de la zona I es conducido por la línea 11 a la zona III, en la cual es inyectada urea por la línea 12 para formar el carbonato de glicerol según el
30 proceso de reacción siguiente:



El carbonato de glicerol sintetizado es extraído de la zona III por la línea 13 y el amoniaco formado es conducido a la zona IV por la línea 15.

5 En caso de que se desee sintetizar un carbonato
 cíclico de propilenglicol 1,2 o 1,3, la zona III está
 dividida en dos zonas IIIa y IIIb; en la zona IIIa se
 procede a una reducción parcial del glicerol por inyección
 de hidrógeno por la línea 18 y el (o los)
 10 propilenglicol(es) es(son) transferido(s), después de haber
 sido separado(s) del agua producida por la reacción de
 hidrogenación, a la zona IIIb, en la cual tiene lugar la
 reacción con la urea para formar los carbonatos de
 propilenglicol cíclicos de 5 o 6 átomos según la estructura
 15 del propilenglicol que ha reaccionado.

Si se desea obtener carbonatos de etilenglicol, es
 posible modificar las condiciones operativas en la zona
 IIIa en una hidrogenolisis del glicerol en las condiciones
 más severas, produciendo etilenglicol que es transformado
 20 por la acción de la urea en un carbonato de etileno, ciclo
 de 5 átomos. En la práctica, las operaciones de
 hidrogenación del glicerol proporcionan, lo más
 frecuentemente, una mezcla de propilenglicol y de
 etilenglicol.

25 La zona IV incluye además de las líneas de
 alimentación 15, 8 y 10, una línea adicional 16 que

permite, concretamente, proporcionar el amoníaco necesario para la puesta en marcha de la unidad y su regulación en caso de variación de la producción de amoníaco en la zona III.

5 El procedimiento está especialmente bien adaptado a la síntesis de nitrilos y/o aminas grasos. Las diferentes reacciones serán las siguientes:

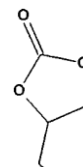
10 Zona I: aceite vegetal + $3R_1OH \rightarrow R-COOR_1 + R'-COOR_1 + R''-COOR_1 + HOCH_2-CHOH-CH_2OH$, siendo R_1 CH_3 ó H , R , R' y R'' idénticos o diferentes

Zona IIa: $R-COOR_1 + H_2O \rightarrow R-COOH + R_1OH$ con $R_1 = CH_3$

Zona IIb: $R-COOH + NH_3 \rightarrow R-CN + 2H_2O$

15 Zona IIc: $R-CN + 2H_2 (NH_3) \rightarrow R-CH_2-NH_2$

Las mismas reacciones se aplican para R' y R'' .



Zona III: $HOCH_2-CHOH-CH_2OH + H_2N-CO-NH_2 \rightarrow \{ \text{OH} \} + 2NH_3$

Se podrá usar igualmente el mismo procedimiento para la producción de nitrilos/aminas directamente a partir de un éster o de un triglicérido. Para ello, eventualmente se omitirán las etapas IIa y/o I.

Las condiciones de implementación de las diferentes etapas de las zonas I, II, III y IV son conocidas por los expertos en la materia.

25 No obstante, se puede precisar que:

- La metanolisis de la zona I generalmente se realiza, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre $60^\circ C$ y $100^\circ C$ en presencia de un catalizador de tipo

metilato de sodio y con un exceso de metanol. También es posible usar una catálisis heterogénea a mayor temperatura, o incluso una catálisis ácida.

5 - La hidrólisis de la zona I generalmente se realiza en presencia de un catalizador ácido.

 - La reacción de hidrólisis de la etapa a) de la zona II se realiza, por ejemplo, a temperatura ambiente o incluso a una temperatura un poco más elevada.

10 - La amoniación de la etapa b) en la zona II que conduce al nitrilo se realiza a una temperatura de 150°C a 400°C y, preferiblemente, a una temperatura de aproximadamente 300°C.

 - La hidrogenación de la etapa c) en la zona II que conduce a una amina se realiza a una temperatura de 80°C a 170°C y, preferiblemente, en presencia de amoníaco para formar la amina primaria.

20 - La conversión del glicerol en carbonato de glicerol realizada en la zona III es como se ha indicado anteriormente y se conoce desde hace años. Para la realización del procedimiento, la solución adoptada es la transesterificación del glicerol con urea. Esta reacción se realiza en presencia de catalizadores conocidos *per se*, por ejemplo, los descritos en las patentes US 6.495.703, óxido de cinc, o EP 0955298, sulfatos metálicos, de cinc u organo metálicos.

25 En una variante, el procedimiento permite obtener carbonatos de polioles diferentes al glicerol, a saber, dioles que incluyen 3 átomos de carbono tales como 1,2-propanodiol (o 1,2-propilenglicol), 1,3-propanodiol y 30 etilenglicol (o etanodiol) y, concretamente, 1,2-propilenglicol, que son obtenidos por hidrogenación del

glicerol procedente de la zona I. Esta hidrogenación se realiza según condiciones bien conocidas por los expertos en la materia.

Diversas solicitudes de patentes y artículos describen las condiciones para realizar la transformación por hidrogenación del glicerol en propilenglicol, propanodiol y etilenglicol. Se pueden citar las patentes US 5.276.181, US 5.214.219, US 5.616.817 y US 4.642.394 y los artículos siguientes: Daniel G. Lahr y col., J. Catal. 232 (2005), 386-394, Daniel G. Lahr y col., Ind. Eng. Chem. Res. (2003) 42, (22), 5467-5472. Además, se han descrito vías que usan también procedimientos de fermentación para la transformación del glicerol en propanodiol y propilenglicol, por ejemplo, en los artículos siguientes: D.C. Cameron y col., Biotechnology 4 (1986), 651, D.C. Cameron y col., Biotechnol. Prog. 14 (1998), 116.

La patente US 4.642.394 describe un procedimiento de producción de una mezcla de propanodiol 1,2 y 1,3 a partir de glicerol por la acción de un gas de síntesis (H_2 + CO) en un medio disolvente orgánico en presencia de un catalizador soluble a base de tungsteno y de un metal del grupo VIII.

La patente US 5.214.219 describe un procedimiento de producción de una mezcla de 1,2-propanodiol y etanodiol a partir de glicerol por hidrogenación del glicerol en presencia de un catalizador heterogéneo cinc-cobre en un medio acuoso o disolvente alcohólico.

La patente US 5.616.817 describe un procedimiento de producción de 1,2-propanodiol a partir de glicerol en presencia de un catalizador heterogéneo a base de cobalto, cobre, manganeso y molibdeno.

La transesterificación del 1,2-propanodiol con urea para la síntesis del carbonato de propileno es descrita por Xinqiang Zhao y col. en un artículo titulado «Synthesis of Propylène Carbonate from Urea and 1,2-Propylene Glycol over a Zinc Acetate Catalyst» Ind. Eng. Chem. Res., 43 (15), 4038-4042, 2004. Según los mismos autores, en un artículo publicado en Journal of Chemical Technology & Biotechnology en 2006, se puede llevar a cabo la misma reacción con un catalizador de óxido doble de cinc-hierro.

La transesterificación del etanodiol con urea ha sido descrita por Chiyoda y Mitsubishi Gas Chemical en una publicación de Chiyoda sobre la síntesis de carbonato de etileno (ACS 212th National Meeting, August 1996, Div Fuel Chem. Preprint, vol. 41, n° 3, pág. 868-872). Los datos experimentales citados en una patente de Mistubishi Gas Chemical (US 5.489.702) muestran que, a 145°C y 100 mm Hg, con 2 h de tiempo de contacto y usando un catalizador de óxido de cinc, se logra una conversión completa de la urea para una selectividad de carbonato de etileno superior al 97% respecto a la urea, así como respecto al etilenglicol.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento combinado de producción de nitrilos y/o aminas grasos y de carbonatos de polioles a partir de un aceite natural que incluye las zonas siguientes:

5 I) zona de metanolisis o de hidrólisis de un aceite natural que contiene un triglicérido de al menos un ácido graso introducido por la línea (1), por el metanol o el agua introducidos por la línea (2), que produce, por una parte, el metanolato del ácido graso o el ácido graso que
10 responde a la fórmula general $R-COOR_1$, en la que R es un radical alquilo saturado o insaturado que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, R_1 es bien CH_3 , en el caso de la metanolisis, o bien H, en el caso de la hidrólisis, y, por otra parte, glicerol, que son, respectivamente, enviados
15 tras su separación desde la zona (Ib) a la zona (II) por la línea (3) y a la zona (III) por la línea (11),

II) zona de síntesis de una amina grasa que incluye las etapas siguientes: a) transformación opcional inicial del metanolato del ácido graso introducido por la línea (3)
20 en un ácido graso por hidrólisis del éster procedente de la etapa I), siendo introducida el agua por la línea (5) y el metanol extraído por la línea (6), seguida en b) por una reacción de amoniación con amoniaco en exceso introducido por la línea (7) del ácido o del metanolato del ácido graso
25 procedente de la zona (I) introducido por la línea (3) o del ácido procedente de la etapa a), para formar un nitrilo, siendo extraído el exceso de amoniaco y el agua producida por la línea (8), o siendo extraído el exceso de amoniaco y el agua y el metanol producidos por la línea
30 (14) y/o (8), y c) una reducción con hidrógeno introducido por la línea (4) del compuesto resultante de la etapa IIb,

eventualmente en presencia del amoniaco introducido por la línea (17), para obtener la amina correspondiente, extraída por la línea (9), con reciclado eventual del amoniaco en la zona (IV) por la línea (10),

5 III) zona de síntesis de un carbonato de poliol por reacción de la urea, bien directamente con el glicerol transportado por la línea (11), bien con el propilenglicol o el etilenglicol obtenidos tras una reducción por hidrogenación del glicerol, produciendo la reacción del
10 poliol con la urea amoniaco, siendo extraído el carbonato de poliol por la línea (13) y el amoniaco formado conducido a la zona (IV) por la línea (15),

 IV) zona de recuperación del amoniaco procedente de la zona (III) por la línea (15), así como del procedente de
15 la zona (IIb), en la cual la reacción se realiza con un exceso de amoniaco, por la línea (8) y, eventualmente, del procedente de la zona (IIc) por la línea (10) para servir de alimentación por la línea (7) para la amoniación de la etapa IIb y, eventualmente, por la línea (17) para la
20 hidrogenación de la etapa IIc de la zona (II).

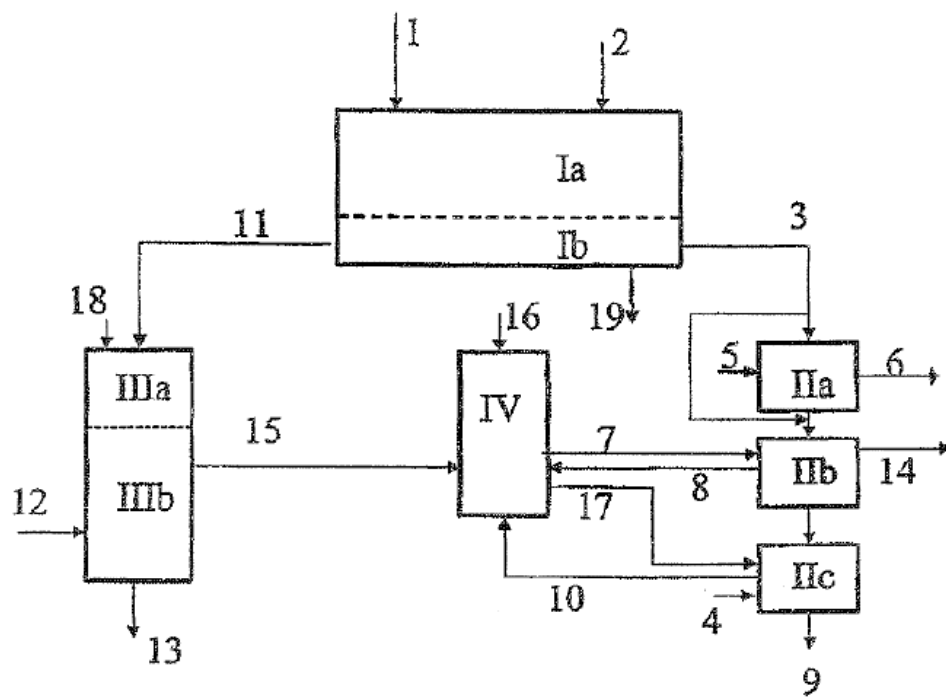
 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción en la zona (I) es una metanolisis para obtener un compuesto de fórmula $R-COOCH_3$, en la que R es un radical alquilo saturado o insaturado que
25 tiene de 7 a 21 átomos de carbono.

 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción en la zona (I) es una hidrolisis para obtener un compuesto de fórmula $R-COOH$, en la que R es un radical alquilo saturado o insaturado que
30 tiene de 7 a 21 átomos de carbono.

 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1

a 3, caracterizado porque el glicerol procedente de la zona (I) y conducido a la zona (III) es transformado en carbonato de glicerol por la acción de la urea.

5 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el glicerol procedente de la zona (I) y conducido a la zona (III) es reducido en una zona (IIIa) por la acción del hidrógeno en al menos un diol, propanodiol y/o etanodiol, siendo estos últimos transformados a continuación en carbonatos de propanodiol
10 y/o etanodiol por la acción de la urea.



[Figura 1]