

Clarke, Mo
COLON

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-067661- -00006-0000

Fecha: 2013-10-23 14:31:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 523 RESPUESTA Folios: 23

1

P-2658

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
E. S. D.

Re: Expediente No. **11.067.661**
Solicitud de patente a nombre de **ECOPETROL S.A.**

Yo, SILVANA MARIA LOPEZ DIAZ, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderad sustituta de acuerdo con la sustitución adjunta de **ECOPETROL S.A.**, domiciliado en Bogotá, Colombia, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. 13326 notificado por fijación en lista el 30 de julio de 2013, me permito manifestar:

1. Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, presento junto con este memorial un nuevo capítulo reivindicatorio el cual comprende 12 reivindicaciones y reemplaza completamente el capítulo anterior.

En este sentido, el señor examinador podrá notar que la materia objeto de la antigua reivindicación 2 fue incluida dentro del paso a) de la nueva reivindicación 1. Adicionalmente se eliminó el expresión “retira humedad” y el término “en exceso” dentro de la antigua reivindicación 8 y se aclaró la relación molar de acuerdo con lo indicado en la memoria descriptiva (página 8 tercer párrafo).

Se especificó que la amberlita es una resina de intercambio iónico de amonio cuaternario.

Se incluyen en el nuevo juego de reivindicaciones los números de referencia de acuerdo con lo indicado en la memoria descriptiva y en la figura 1.

En cuanto a estas modificaciones, me permito decir que las mismas no amplían de ninguna manera la materia objeto de la presente solicitud y se realizaron con el ánimo de superar las objeciones de claridad, planteadas por el examinador en su concepto técnico.

No se incluye un recibo de tasas porque el nuevo capítulo tiene menos de 10 reivindicaciones.

P-2658

1

2. Claridad de la solicitud

Atentamente manifestamos que con las modificaciones anteriormente expuestas se superan cabalmente las objeciones de claridad indicadas en su concepto técnico.

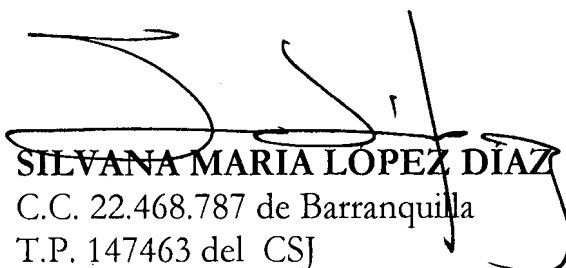
3. De los requisitos de Patentabilidad

Dado que el señor examinador establece que no se encontraron documentos relevantes en el estado del arte que anticipen la materia objeto de la presente invención, entendemos que la invención en estudio cumple a cabalidad con los requisitos de novedad, nivel inventivo y aplicación industrial.

Habiendo atendido cabalmente las objeciones presentadas por ese despacho, atentamente solicitamos se conceda el privilegio de patente de invención a la solicitud en estudio o si el señor examinador considera que subsisten razones para objetar la presente invención, rogamos expedir otro examen de fondo con los debidos motivos y razones que sustenten su objeción con el fin de que nuestro mandante tenga la posibilidad de exponer sus argumentos con base en la interpretación de los artículos 45 de la Decisión 486 -el cual otorga la facultad al examinador para emitir los exámenes de fondo-, 35 y 59 del Código Contencioso Administrativo que señala que: *“habiéndose dado oportunidad a los interesados para expresar sus opiniones, y con base en las pruebas e informes disponibles, se tomará la decisión que será motivada al menos en forma sumaria si afecta a particulares”* y *“(.) deberá proferirse la decisión definitiva. Esta se motivará en sus aspectos de hecho y de derecho, y en los de conveniencia si es el caso”*, respectivamente (El subrayado es nuestro).

En consecuencia, solicitamos a ese despacho pronunciarse en relación con todos los argumentos presentados en este memorial dando estricta aplicación al principio del debido proceso consagrado en el artículo 29 de la Constitución Nacional

Señor Superintendente,


SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ
C.C. 22.468.787 de Barranquilla
T.P. 147463 del CSJ
notificaciones@clarkemodet.com.co

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

P-2658

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES**

E. S. D.

Re: Expediente No. 11-067.661

Solicitud de patente a nombre de ECOPETROL S.A.

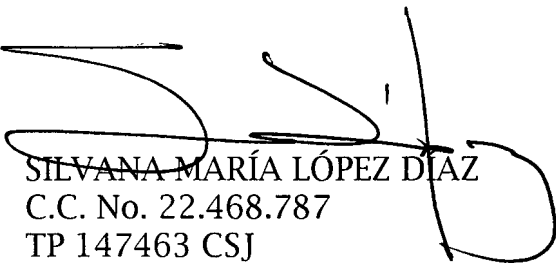
Yo, **DILIA RODRÍGUEZ D´ALEMAN**, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en Bogotá, Colombia, atentamente informo a usted que sustituyo el poder con que obro a la doctora **SILVANA MARÍA LÓPEZ DÍAZ**, domiciliada en Bogotá, identificada con la Cédula de Ciudadanía No. 22.468.787 y portadora de la tarjeta profesional No. 147.463 del CSJ, con las mismas facultades con que me fueron conferidas para este caso.

Señor Superintendente,



DILIA RODRIGUEZ D´ALEMAN
C.C. 41.654.882 de Bogotá
TP 20824 CSJ

Acepto sustitución



SILVANA MARÍA LÓPEZ DÍAZ
C.C. No. 22.468.787
TP 147463 CSJ

PRESENTACION PERSONAL

El anterior escrito fue presentado ante el
NOTARIO ONCE (E) DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.
personalmente por Dña. RODRIGUEZ

D'ALTMAN
cuien exhibió la c.c. 40654882
y Tarjeta Profesional No. 20824 C.S.J.

Firma [Signature] 20 SEP 2013
Fecha [Signature]

Nelson J. Sánchez García
NOTARIO (E)



**PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE ÉTERES DE GLICERINA A PARTIR
DE CORRIENTES DE GAS LICUADO DEL PETRÓLEO (GLP) DE TIPO
OLEFÍNICO**

5

Resumen

La presente invención se encuentra dirigida a un proceso para la producción de ésteres de glicerina, que se obtienen a partir de la reacción de glicerina con las olefinas presentes en el Gas Licuado del Petróleo (GLP) producido en una refinera de petróleo a través de una reacción con un catalizador orgánico heterogéneo con alta densidad de sitios activos.

15

**PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE ÉTERES DE GLICERINA A PARTIR
DE CORRIENTES DE GAS LICUADO DEL PETRÓLEO (GLP) DE TIPO
OLEFÍNICO**

5 SECTOR TECNOLÓGICO

La presente invención se encuentra relacionada con un proceso para la obtención de éteres de glicerina a partir de gas licuado del petróleo (GLP) de tipo olefínico que reacciona con glicerina obtenida como subproducto del proceso de transesterificación de aceites vegetales o animales con alcoholes. Los productos
10 obtenidos del proceso de la invención realizado sobre la glicerina tienen aplicaciones como detergentes, aditivos alimenticios, productos cosméticos, aditivos para gasolina o para diesel o pueden ser un componente adicional del biodiesel.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La toma de conciencia por parte de la sociedad sobre el impacto de las emisiones de los gases con efecto invernadero está impulsando el uso de biocombustibles. El balance neto de emisiones de dióxido de carbono de los biocombustibles es potencialmente menor que el de los hidrocarburos provenientes de los
20 combustibles fósiles. En particular, una de las rutas más atractivas es la producción de biodiesel a partir de grasas y aceites vegetales y animales.

En la actualidad, la tecnología dominante de producción de biodiesel es la transesterificación en fase homogénea con catalizadores a base de óxidos o
25 alcoholatos de elementos alcalinos como sodio y potasio, que genera glicerina como subproducto. Normalmente, el rendimiento en términos de la glicerina es del 10 % respecto a la carga de grasa o aceite.

De acuerdo con lo anterior, la oferta de glicerina está aumentando a nivel mundial
30 y el exceso de esta sustancia en el mercado está provocando la disminución de su precio, lo que crea oportunidades para que la glicerina se convierta en una materia prima interesante para la producción de aditivos y petroquímicos.

Aunque en teoría es posible obtener muchos productos a partir de la glicerina, la
35 mayoría de ellos tienen limitaciones bien sea desde el punto de vista tecnológico o económico. Por ejemplo, aunque la producción de acroleína y propanoles es

5

posible técnicamente, los costos de este proceso lo hacen inviable, toda vez que las reacciones de hidrogenólisis que deben implementarse en este caso tienen un rendimiento líquido bajo y generan cantidades importantes de agua.

- 5 Otro producto posible de obtener es el propilenglicol que aunque varias compañías han hecho esfuerzos importantes de investigación y desarrollo para encontrar una tecnología de producción de propilenglicol a partir de glicerina, la mayor parte de ellas han encontrado que se requieren costosas etapas de separación de los productos de reacción para obtener propilenglicol de la calidad requerida por los
10 mercados de alimentos y de congelantes.

En el campo técnico se encuentran varios procesos de producción de éteres de glicerina, los más cercanos a la presente invención se encuentran enumerados a continuación.

15

- El documento US 5.476.971 reporta un proceso para la preparación de di-t-butil éter de glicerina que es preparado por la reacción en fase líquida de glicerina e isobutileno. En dicho proceso, se mantienen las fases separadas en dos: una fase polar de glicerina y una fase de isobutileno. El proceso incluye la recuperación del
20 di-t-butil éter de glicerina de la fase de isobutileno.

- El proceso en mención es selectivo para el producto, disminuye la cantidad del producto menos deseable tri-t-butil éter de glicerina y no requiere destilación de la glicerina ó los éteres de glicerina obtenidos. Las condiciones de temperatura para
25 la reacción se encuentran entre 40°C y 150°C, preferiblemente entre 50°C y 100°C. La presión debe ser la suficiente para mantener la fase líquida entre 30 y 300 psig (0.21 MPa a 2,07 MPa). Las cantidades de catalizador utilizado se encuentran entre 0,5 y 2,5% de peso de la mezcla de reacción. Los catalizadores usados son los ácidos *para*-toluensulfónico ó metanosulfónico y el proceso se
30 lleva a cabo en un reactor tipo perfectamente agitado.

- Este documento enseña la realización de éteres de glicerina bajo condiciones de catálisis homogénea con ácidos inorgánicos u orgánicos líquidos, como ácido sulfúrico, ácido *para*-toluen-sulfónico o el ácido metano-sulfónico. No obstante, al
35 obtenerse el producto en mezcla homogénea, procesos como el reportado en esta anterioridad enfrentan serios problemas de separación, adicionales a los

inconvenientes ambientales relacionados con el desecho de los catalizadores ácidos y el incremento significativo de la corrosión de los equipos del proceso.

Adicionalmente, la separación del producto dentro del proceso enseñado en el
5 citado documento, se hace en una sección de decantación y la glicerina se recircula mediante su inyección en la entrada de la sección de reacción.

La solicitud de patente WO2009147541 reporta un proceso para la preparación de éteres alquílicos de glicerol usados como aditivos de biocombustibles,
10 especialmente glicerol tert-butil éter, con una baja cantidad de mono-éteres, que ocurre a través de la eterificación de glicerol por el reciclo de glicerol y/o mono-éter, donde el glicerol y el hidrocarburo olefínico y/o los correspondientes C₂₋₁₀ aldehídos, C₂₋₁₀ cetonas y C₂₋₁₀ alcoholes reaccionan en presencia de catalizadores ácidos homogéneos, que inhiben la formación de oligómeros de
15 olefinas en el paso de reacción (S1) y en el paso de neutralización y remoción de sales (S2).

El paso de reacción S1 envuelve un sistema de reactor donde ocurren parcialmente reacciones en dos fases. En la primera parte de la reacción S1, la
20 oligomerización de la olefina (isobutileno) se evita por la combinación de dos fases separadas de olefina y glicerol, en la cual el catalizador ácido (ácido sulfúrico, *para*-toluensulfónico ó metanosulfónico) no es soluble en la fase de la olefina. En la parte final del paso de reacción S2, la concentración de éteres se incrementa y la concentración de olefina disminuye, por lo que únicamente se observa una fase
25 en la cual la tasa de eterificación es alta.

El reactor utilizado en dicha anterioridad es de flujo a pistón o una cascada de reactores agitados, con una temperatura de reacción entre 60°C y 90°C y una presión entre 3 y 50 atmósferas (0,3 MPa a 5,07 MPa). Se puede usar glicerol
30 tratado o sin tratar, en una relación molar de 0,1: 1 a 10:1. El catalizador ácido (0,1 – 10% en peso) es neutralizado por una solución de bases inorgánicas.

Este documento, al igual que en el anteriormente citado, enseña la reacción bajo condiciones de catálisis homogénea con ácidos inorgánicos u orgánicos líquidos,
35 lo cual genera el mismo tipo de problemas, es decir, dificultades relacionadas con la separación del producto, los inconvenientes ambientales para el desecho de los

catalizadores ácidos y el incremento significativo de la corrosión de los equipos. En este caso se propone que para controlar la producción de oligómeros la temperatura de reacción sea menor a 90°C.

- 5 Finalmente, el documento US2009/0240086 reporta la preparación de un producto que tiene di-tert butil éter de glicerol y comprende la reacción de glicerol e isobutileno en presencia de una zeolita beta que tiene una relación de silicio-aluminio de 150. El producto obtenido es un valioso aditivo de combustibles. El proceso es selectivo para obtener di-tert butil éter de glicerol mientras se reduce
- 10 la generación de oligómeros de isobutileno, al punto que la mezcla contiene menos del 15% en peso de oligómeros. En una modalidad de la invención, la reacción se hace con la adición de tert-butyl alcohol, en otra alternativa, se reporta la reacción únicamente en presencia de zeolita beta, glicerol e isobutileno, a una temperatura entre 30°C y 150°C. El producto final es di-tert butil éter de glicerol en
- 15 una cantidad igual o mayor al 75% en peso.

No obstante, este documento divulga que la producción de oligómeros puede ser significativamente elevada cuando se usan altas temperaturas de reacción y evidencia que no es posible controlar la producción de oligómeros de isobutileno

20 utilizando la zeolita Beta. Por esta razón, los oligómeros hacen parte del producto de reacción.

Si bien este documento enseña que la reacción para la obtención de éteres de glicerina puede ser mediante la catálisis heterogénea, dicho documento sugiere la

25 participación de zeolita Beta con una relación atómica de silicio/aluminio en un intervalo de 200 a 500

Considerando la información anterior, hasta la fecha era totalmente desconocido el uso de Gas Licuado del Petróleo (GLP) de tipo olefínico para realizar la reacción

30 de eterificación de glicerina en reacciones con catálisis heterogénea, dado que el estado de la técnica únicamente hacía mención a la eterificación de glicerina con isobutileno puro y lo que se esperaba era que al utilizar una fuente impura, como el GLP, se incrementara la cantidad de oligómeros en el producto final.

35 En principio se podría considerar la producción de isobutileno puro a partir del GLP de tipo olefínico para realizar la reacción requerida para la producción de

ésteres de glicerina. Sin embargo, procesos como destilación del GLP en columnas empacadas con adsorbentes, la hidratación del isobutileno presente en el GLP para producir isobutanol y luego, revertirlo hasta isobutileno o el proceso a través de la reacción del isobutileno del GLP con metil-terbutil-éter (MTBE) para su posterior descomposición hasta isobutileno puro, requieren de etapas adicionales costosas y de reactivos como ácidos inorgánicos altamente corrosivos y perjudiciales para el medio ambiente.

Por lo anterior, la invención en estudio hace un aporte significativo al estado del arte gracias a que desarrolla un proceso donde, de manera sorprendente, no es necesario realizar costosos pasos de purificación del GLP olefínico proveniente de las unidades de refinación, tales como craqueo catalítico, viscorreducción y coquización, o del GLP procedente de unidades petroquímicas como reformado al vapor de agua, para realizar las reacciones de eterificación: Además, porque el proceso reclamado involucra catalizadores heterogéneos orgánicos distintos a los usualmente empleados en la técnica anterior.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Esta invención se encuentra relacionada con un proceso para la producción de éteres de glicerina obtenidos de la reacción de glicerina con las olefinas presentes en el Gas Licuado del Petróleo (GLP) olefínico de una refinería de petróleo.

El proceso de la reacción de eterificación de la presente invención se realiza poniendo en contacto una solución de glicerina y monoéter de glicerina con GLP olefínico en presencia de un catalizador de tipo copolímero macrorreticular a base de estireno y divinilbenceno funcionalizados con grupos sulfónicos. El producto de la reacción es separado por extracción líquido – líquido, usando una solución de glicerina como solvente de extracción de los mono-éteres. La solución de glicerina, agua y mono-éter obtenida en el fondo del equipo de extracción, se envía a una torre de destilación al vacío, para evaporar el agua presente en la solución. La solución de glicerina y mono-éter seca se recircula hacia la sección de reacción. El producto de cima de la torre de extracción líquido-líquido se utiliza como alimento en una sección donde el GLP olefínico se separa por evaporación.

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

La figura 1 muestra un diagrama de flujo del proceso de eterificación de glicerina con un GLP de tipo olefínico.

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención se encuentra dirigida a un proceso para la producción de ésteres de glicerina, que se obtienen a partir de la reacción de glicerina con las olefinas presentes en el Gas Licuado del Petróleo (GLP) olefínico de una refinería de petróleo.

10

En la presente invención, el proceso de producción de ésteres de glicerina con GLP olefínico consta de los siguientes pasos, los cuales se muestran en la figura 1:

15

- a. Poner en contacto, en la sección de reacción, una corriente de GLP olefínico, la corriente de glicerina y mono-éter de glicerina proveniente de la sección de separación de productos de reacción, y un catalizador orgánico heterogéneo con alta densidad de sitios activos, específicamente catalizadores de tipo copolímero macrorreticular a base de estireno y divinilbenceno funcionalizados con grupos sulfónicos,

20

- b. Separar el producto de la reacción utilizando la técnica de extracción líquido-líquido, que se puede poner en práctica mediante tanques de contacto, torres empacadas o torres de discos rotatorios,

25

- c. Alimentar la solución de glicerina, monoéter y agua hacia una sección de separación, donde se retira humedad a la glicerina, y

30

- d. Enviar la corriente de poliéteres de glicerina obtenida en el equipo de extracción líquido-líquido de la etapa b, a una tercera sección de separación para separar el GLP olefínico y los poliéteres obtenidos en el proceso.

35

El Gas Licuado del Petróleo (GLP), (corriente 1) a través de la bomba P2 para producir la corriente 2 que se mezcla en el mezclador M1 con la mezcla rica en glicerina y monoéter de glicerina (corriente 4), proveniente de la torre de destilación al vacío T2, para obtener la corriente 3. Esta mezcla se lleva a la

temperatura deseada de reacción por medio del intercambiador E2. La mezcla de glicerina, monoéter de glicerina y Gas Licuado del Petróleo (corriente 5), reacciona en el reactor R1 a la temperatura de reacción que comprende un catalizador orgánico heterogéneo con alta densidad de sitios activos (Etapa a). Los productos de reacción (corriente 6), son enfriados mediante el intercambiador de calor E1 generando una corriente 11, antes de enviarlos al fondo de la torre de extracción líquido – líquido T1.

Por la cima de la torre T1 se carga la corriente 9 que es el resultado de una mezcla de glicerina purificada (corriente 7) y agua (corriente 8) en el mezclador M2. Después de intercambiar materia, de la torre T1 se obtienen las corrientes 12 y 13 (Etapa b). La corriente 13, rica en glicerina, monoéter de glicerina y agua, se envía a la torre de destilación al vacío T2. Esta torre separa su carga en una corriente rica en agua (corriente 14) y una corriente rica en glicerina y monoéter de glicerina (corriente 15) (Etapa c).

La corriente 15, después de ser enfriada en el intercambiador E4, es recirculada como corriente 16 hacia el mezclador M1, pudiéndose retirar una purga de ser necesario (corriente 18) a través de una válvula SP1 y se produce una corriente 17 que pasa a través de la bomba P1 para formar la corriente 4. La corriente 12, rica en el GLP que no reaccionó y el diterbutil gliceril éter, es enviada al tambor de separación F2, donde se disminuye la presión y se obtiene una corriente rica en Gas Licuado del Petróleo que no reaccionó (corriente 19) y una corriente rica en diterbutil gliceril éter (corriente 10).

La corriente 10, después de intercambiar calor en el intercambiador E1, se convierte en la corriente 20 que pasa por el intercambiador E4 para generar la corriente 21 que se separa de nuevo en el tambor separador F1 para retirar el Gas Licuado del Petróleo residual (corriente 22) y obtener la corriente 23 que es rica en diterbutil gliceril éter, que es el producto deseado de este proceso (etapa d).

Para el primer paso del proceso de acuerdo con la presente invención, el catalizador debe ser de tipo orgánico y heterogéneo con alta densidad de sitios activos. En particular, los catalizadores que presentan la mejor actividad para esta reacción son copolímeros macrorreticulares de estireno y vinilbeceno funcionalizados con grupos sulfónicos, tales como resinas de intercambio iónico

como las Amberlitas A-15, A-16, A-35, A-36 y A-39 y preferiblemente las resinas A-15 y A-35. Estos copolímeros o resinas de intercambio iónico pueden estar secos o húmedos para ser introducidos al medio de reacción. Sin embargo, si el proceso se realiza con resinas secas, es deseable activarlas mediante tratamiento con una solución diluida ácida antes de introducirlas al medio de reacción.

En cuanto al Gas Licuado del Petróleo (GLP), de acuerdo con la presente invención, se pueden utilizar corrientes de GLP provenientes de procesos de refinación del petróleo, como unidades de ruptura catalítica, viscorreducción, deshidratación de isobutanol o coquización. Igualmente, se pueden utilizar corrientes de GLP de procesos petroquímicos, como ruptura térmica o pirólisis de gas natural, gas licuado del petróleo, naftas o gasóleos. De preferencia, el GLP debe ser de carácter olefínico.

De acuerdo con la presente invención, el GLP olefínico se encuentra en exceso con respecto a la glicerina que se carga al proceso, con el fin de garantizar la mayor conversión posible de la misma. La relación se calcula en relación con las olefinas presentes en el GLP y es deseable una relación molar de entre 15 y 70, y preferiblemente entre 30 y 50.

La glicerina que se puede usar en esta invención puede ser de cualquier origen. Puede ser de origen petroquímico o provenir de la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales. Dado que es necesario proteger la naturaleza ácida de los sitios activos del catalizador, la glicerina a usar en esta invención debe tener un contenido bajo de metales alcalinos y alcalino-térreos. En caso de tratarse de glicerina cruda, será necesario incluir en el proceso etapas de purificación, que disminuyan la cantidad de contaminantes presentes en la glicerina, los cuales puedan tener un impacto negativo sobre la actividad y estabilidad de la resina de intercambio iónico.

En particular, pueden ser necesarias etapas de destilación, intercambio iónico o combinaciones de las mismas para realizar la purificación de la glicerina. De acuerdo con la presente invención, para aumentar la selectividad y disminuir el tamaño del equipo de extracción líquido-líquido, la glicerina debe contener entre 1% y 20 % de humedad, preferiblemente, entre 5 y 10 % de humedad.

La presión de reacción debe ser lo suficientemente elevada, para mantener la mayor parte del Gas Licuado del Petróleo en fase líquida, es decir, se prefieren presiones en un intervalo de 0.4 MPa a 3.0 MPa y preferiblemente, en el rango de 0.7 a 1.9 MPa.

5

La temperatura de reacción es tal que originan las reacciones de eterificación con GLP olefínico de la glicerina y del mono-éter de glicerina, al tiempo que se limita la reacción de oligomerización de las olefinas y se preserva la estabilidad del catalizador.

10

De acuerdo con una modalidad de la invención, cuando se trabaja con el sistema glicerina-GLP olefínico, es posible incrementar la temperatura de reacción a niveles elevados sin que se presente de manera significativa la oligomerización del isobutileno. La temperatura de reacción puede estar en el rango de 90°C a 140°C y preferiblemente, en el rango de 100 a 120°C.

15

Adicionalmente, el tiempo de contacto entre la solución de glicerina-monoéter, GLP olefínico y el catalizador, debe ser lo suficientemente largo como para obtener una conversión significativa. Este tiempo de contacto expresado como velocidad espacial y que tiene en cuenta el volumen total de alimento al reactor debe estar desde 0.5 h⁻¹ hasta 10 h⁻¹ y preferiblemente, desde 1 h⁻¹ hasta 3 h⁻¹.

20

EJEMPLOS

A continuación, el proceso de la invención se describirá mediante ejemplos que pretenden mostrar la mejor manera de llevar a cabo la invención, pero que de ninguna manera son limitantes de la misma. Adicionalmente, una persona versada en la materia técnica entenderá que es factible efectuar modificaciones evidentes de las condiciones planteadas para los procesos ejemplificados a continuación.

25

Para las pruebas aquí presentadas, la reacción se realizó en un reactor perfectamente agitado que cuenta con un sistema de control de temperatura y un agitador de tipo magnético. Típicamente, las reacciones se realizaron entre 100°C y 140°C y se cargaron glicerina y GLP en una relación molar de 15 a 30 y la cantidad de catalizador con respecto a la glicerina fue del 23%. El tiempo de reacción varió entre 3 y 24 horas. La composición de GLP usado en estos experimentos se presenta en la tabla 1.

30

35

Tabla 1. Composición del GLP utilizado en los experimentos

Compuesto	Concentración (%v/v)
Propano	1,2
Propileno	0,3
i-Butano	26,7
n-Butano	15,8
t - 2 – Butano	14,3
1 – Butano	12,6
i – Butano	18,0
c – 2 – Butano	10,3
i – Pentano	0,3
Otros	0,5

Ejemplo 1.

5 *Comparación de la actividad de catalizadores tipo zeolita y las resinas de intercambio iónico de acuerdo con la invención.*

10 Se probaron varios materiales para determinar qué tipo de catalizadores son más activos en la reacción de eterificación de glicerina con GLP de tipo olefínico. Se evaluaron zeolitas Y y ZSM5, con diferentes relaciones silicio/aluminio, así como zeolita mordenita. Estas zeolitas se analizaron bajo la forma de extrudados de 1 mm de diámetro, que se prepararon por mezcla mecánica de las zeolitas con pseudobohemita. Las mezclas mecánicas al 50% de zeolita, se peptizaron, es decir, se sometieron a un proceso de redispersión del sólido para formar la
15 solución coloidal mediante el uso de una solución de ácido nítrico al 1%, y se calcinaron a 500°C antes de la reacción. La resina de intercambio iónico Amberlita A – 15 se probó de forma seca sin tratamiento adicional.

20 La reacción se desarrolló en un reactor perfectamente agitado con control de temperatura. Las condiciones de estos experimentos fueron temperatura: 110°C; relación molar GLP/glicerina: 15; presión de reacción: 1.8 MPa; relación en peso catalizador/glicerina: 23% y tiempo de reacción: 6h. La tabla 2 presenta los resultados alcanzados con diferentes catalizadores y la comparación de la conversión de estos casos, reportando los resultados de conversión de glicerina.

14

Tabla 2. Conversión de la glicerina para diferentes tipos de materiales

Catalizador	Conversión (% mol)
Zeolita NH ₄ - Y, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 12	<3
Zeolita H - Y, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 5	<3
Zeolita NH ₄ - Y, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 60	<3
Zeolita NH ₄ - Y, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 30	<3
Zeolita NH ₄ - ZSM5, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 80	<3
Zeolita NH ₄ - ZSM5, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 50	<3
Zeolita NH ₄ - mordenita, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 20	<3
Amberlita A – 15 seca	13

De acuerdo con los datos obtenidos en este ejemplo, se puede apreciar claramente que los catalizadores tipo zeolita presentan una actividad muy baja comparada con la actividad mostrada por los catalizadores de la invención. Luego de contar con esta información, se piensa que las zeolitas presentan una fuerte interacción con las olefinas presentes en el GLP y están inhibiendo la actividad de estos materiales.

Ejemplo 2.

Comparación de la actividad de catalizadores tipo resinas de intercambio iónico.

Se probaron varias resinas de intercambio iónico para determinar cuáles eran los catalizadores más activos en la reacción de eterificación, cuando la reacción se realiza con GLP olefínico como reactivo. Las resinas de intercambio iónico se activaron tratándolas en solución al 1% de HNO₃ durante 1 hora, antes de iniciar la reacción. La tabla 3 presenta los resultados de conversión y la relación de las concentraciones de diéter sobre mono-éter. Las condiciones de estos experimentos fueron: temperatura: 110°C; relación molar GLP/glicerina: 15 y relación en peso catalizador/glicerina: 23%.

15

Tabla 3. Comparación de la actividad de resinas de intercambio iónico

Catalizador	Conversión de glicerina (% mol)	Relación diéter/monoéter en el producto	Capacidad de la resina (eq/kg)*
A-15 seca	13	1	4,7
A-15 húmeda	13	0,7	4,8
A-35 seca	15	0,7	5,2
A-35 húmeda	8	1,1	5,2
A-36 seca	12	0,6	5,0
A-36 húmeda	13	0,9	5,4
A-39 húmeda	3	0,3	5,0

* Datos reportados por el fabricante de la resina de intercambio iónico

5 Los resultados de la tabla anterior sumados a la información contenida en la tabla 2 muestran que, de manera sorprendente, las resinas de intercambio iónico de acuerdo con la invención son mucho más activas que las zeolitas para desarrollar la reacción de eterificación en presencia de GLP de tipo olefínico. De hecho, se puede observar que el mejor comportamiento lo tiene la Amberlita A-15 y A-35, pues reportan mayor conversión de glicerina. Igualmente, los datos sugieren que
10 no existe una relación directa entre la cantidad de sitios activos que posee la resina de intercambio iónico y su actividad.

Ejemplo 3.

Efecto de la temperatura de reacción

15

La tabla 4 presenta la conversión de glicerina y la relación de dimetiléter a monoéter en el producto de la reacción. Estos experimentos se realizaron con Amberlita A-35 a 1,6 MPa de presión, una relación molar GLP/glicerina de 18 y un tiempo de reacción de 6 h.

20

10

Tabla 4. Conversión de glicerina y relación diéter/monoéter en el producto de reacción

Temperatura de reacción (°C)	Conversión de glicerina (%mol)	Relación diéter/monoéter en el producto de reacción
110	35	0,7
120	52	1
140	30	0,5

Los resultados de este experimento indican que existe una temperatura óptima para el desarrollo de la reacción. En efecto, el análisis de los productos cuando la reacción se desarrolla a 140°C mostró la presencia de sustancias generadas por la descomposición de la amberlita. Así las cosas, aunque la Amberlita A-35 puede utilizarse hasta una temperatura de 150°C, este material no es completamente estable en este medio de reacción a altas temperaturas.

Ejemplo 4.

Efecto del tiempo de reacción

Se analizó también el efecto del tiempo de reacción a 110°C y 120°C. Estos experimentos se llevaron a cabo con Amberlita A-35 a 1,6 MPa de presión y una relación molar GLP/glicerina de 18. La tabla 5 presenta la conversión de glicerina y la relación de dimetiléter/monoéter en el producto de la reacción.

13

Tabla 5. Conversión de glicerina y relación diéter/monoéter en el producto de reacción

Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	Conversión de glicerina (%mol)	Relación diéter/monoéter en el producto de reacción
110	6	35	0,7
110	17	48	1,1
110	25	52	1,2
120	6	48	1,0
120	10	52	1,1
120	18	70	1,2

5 Los resultados de la tabla anterior obtenidos a las dos temperaturas de reacción antes señaladas indican que la conversión aumenta con el tiempo de reacción. Durante las primeras 15 horas de reacción se lleva a cabo la mayor parte de la conversión de glicerina. Por otro lado, la relación de diéter/monoéter también aumenta continuamente con el tiempo de reacción. Después de evaluar esta

10 información, se piensa que es posible mejorar significativamente tanto la conversión como el rendimiento en el producto deseado, modificando el tiempo de reacción.

Ejemplo 5.

15 *Hidratación del isobuteno presente en el GLP de tipo olefínico para producir tert-butanol.*

Mediante el ensayo reportado a continuación se determinó si en las condiciones de reacción de eterificación de glicerina con GLP de tipo olefínico y en presencia

20 de resinas de intercambio iónico se presenta hidratación del isobuteno, para ello se cargó en el reactor perfectamente agitado una mezcla de GLP de tipo olefínico y agua en presencia de resina Amberlita A-15 seca. Las condiciones de reacción fueron: temperatura: 110°C; presión de reacción: 1,8 MPa; relación molar GLP/agua: 1/1 y tiempo de reacción: 3h. La conversión de isobuteno en estas

25 condiciones de reacción fue del 94% y el rendimiento en tert-butanol fue superior al 90%.

18

Estos resultados muestran que la hidratación del isobuteno se lleva a cabo en las condiciones de reacción antes mencionadas. Por lo tanto, es necesario secar los reactivos antes de entrar a la zona de reacción. Este hecho evidencia claramente la razón por la cual es necesaria la torre de destilación al vacío que seca la
5 solución monoéter de glicerina-glicerina, antes de ser recirculada a la sección de reacción.

REIVINDICACIONES

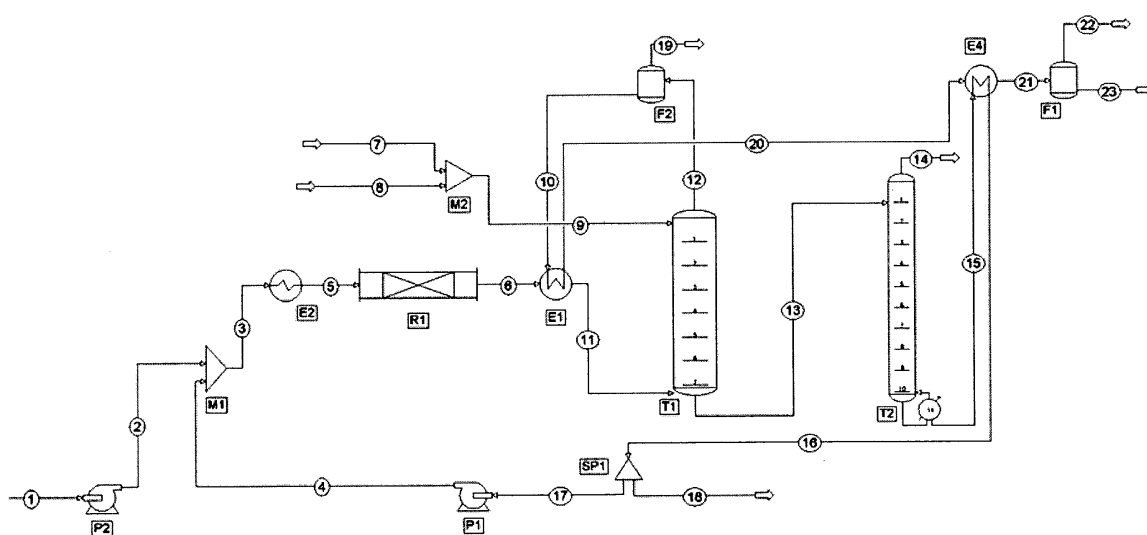
1. Un proceso para la producción de éteres de glicerina, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
 - a. Poner en contacto, en la sección de reacción (R1), una corriente de GLP olefínico (2), una corriente de glicerina y mono-éter de glicerina (4) y un catalizador orgánico heterogéneo de alta densidad de sitios activos de tipo copolímero macrorreticular a base de estireno y divinilbenceno funcionalizados con grupos sulfónicos;
 - b. Separar el producto de la reacción mediante la técnica de extracción líquido-líquido (T1);
 - c. Alimentar la solución de glicerina, monoéter y agua hacia una sección de separación y recircular a la etapa a) del proceso;
 - d. Enviar la corriente de poliéteres de glicerina obtenida en el equipo de extracción líquido-líquido de la etapa b, a una tercera sección de separación para separar el GLP olefínico y los poliéteres obtenidos en el proceso.
2. El proceso para la producción de éteres de glicerina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero macrorreticular de estireno y vinilbenceno funcionalizado con grupos sulfónicos, es una resina de intercambio iónico de amonio cuaternario: Amberlita A-15, Amberlita A-16, Amberlita A-35, Amberlita A-36 y Amberlita A-39.
3. El proceso para la producción de éteres de glicerina de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la resina de intercambio iónico de amonio cuaternario es Amberlita A-15 ó Amberlita A-35.
4. El proceso para la producción de éteres de glicerina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el

catalizador puede estar seco o húmedo antes de introducirse en el medio de reacción.

5. El proceso para la producción de éteres de glicerina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa a) el Gas Licuado del Petróleo (GLP) proviene de procesos de refinación del petróleo o de procesos petroquímicos.
6. El proceso para la producción de éteres de glicerina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa a) el Gas Licuado del Petróleo (GLP) proviene de la sección de separación de productos de reacción de procesos de refinación del petróleo o de procesos petroquímicos.
7. El proceso para la producción de éteres de glicerina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el GLP olefínico se encuentra en una relación molar de entre 15 y 70 con respecto a la glicerina que se carga al proceso.
8. El proceso para la producción de éteres de glicerina de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque la relación molar se calcula en relación con las olefinas presentes en el GLP y está entre 15 y 70, preferiblemente entre 30 y 50.
9. El proceso para la producción de éteres de glicerina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión de reacción se encuentra en un intervalo de 0,4 MPa a 3,0 MPa, preferiblemente, en el rango de 0,7 a 1,9 MPa y la temperatura de reacción se encuentra en el rango de 90°C a 140°C, preferiblemente, en el rango 100 a 120°C.
10. El proceso para la producción de éteres de glicerina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anterior, caracterizado porque el tiempo de contacto entre la solución de glicerina-monoéter, GLP olefínico y el catalizador, expresado como velocidad espacial, teniendo en cuenta el volumen total de alimento al reactor, se encuentra desde 0.5 h^{-1} hasta 10 h^{-1} , preferiblemente, desde 1 h^{-1} hasta 3 h^{-1} .

5

11. El proceso para la producción de éteres de glicerina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la glicerina de la etapa a) tiene entre 1% y 20 % de humedad.
12. El proceso para la producción de éteres de glicerina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa b) la extracción se realiza mediante tanques de contacto, torres empacadas o torres de discos rotatorios.

**FIGURA 1**

23