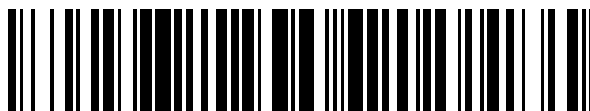


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 622**

51 Int. Cl.:  
**C07C 29/132** (2006.01)  
**C07C 29/145** (2006.01)  
**C07C 45/52** (2006.01)  
**C07C 49/17** (2006.01)  
**C09K 5/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06836781 .2**  
96 Fecha de presentación: **31.10.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1948582**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.07.2008**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una mezcla de acetol, propileno-glicol y etileno glicol a partir de glicerol**

30 Prioridad:  
**31.10.2005 US 731673 P**  
**28.08.2006 US 510992**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.04.2012**

73 Titular/es:  
**UNIVERSITY OF MISSOURI BOARD OF  
CURATORS  
316 UNIVERSITY HALL  
COLUMBIA, MO 65211, US**

72 Inventor/es:  
**SUPPES, Galen J. y  
SUTTERLIN, William Rusty**

74 Agente/Representante:  
**Urizar Barandiaran, Miguel Ángel**

ES 2 379 622 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

## ANTECEDENTES

## 1. Campo de la invención.

5 [0001] Esta invención está relacionada con un proceso que convierte la glicerina en acetol y/o propilenglicol, que también es conocido como 1,2 propanodiol.

## 2. Descripción de la técnica relacionada.

10 [0002] Los procesos existentes para hidrogenar la glicerina para formar otros productos, están caracterizados, en general, por necesitar temperaturas y presiones excesivamente elevadas. Por ejemplo, las altas temperaturas pueden degradar los productos de la reacción. Presiones de trabajo de varios cientos de bar generan problemas de seguridad e incrementan los costes de capital para poner en marcha estos procesos. La mayoría de dichos procesos producen impurezas sustanciales que pueden necesitar costosas etapas de purificación para aislar los productos de reacción deseados.

15 [0003] En un ejemplo, el procesado convencional de la glicerina natural a propanodiol utiliza un catalizador, por ejemplo, como se describe en las patentes US nº 5.616.817, 4.642.394, 5.214.219 y US nº 5.276.181. Estas patentes declaran la hidrogenación satisfactoria de la glicerina para formar propanodiol. Ninguno de los procesos mostrados por estas patentes proporciona una mezcla directa de productos de reacción que sea adecuada para usar como anticongelante. Ninguna proporciona condiciones y reacciones de proceso que optimicen adecuadamente la mezcla de productos de reacción resultante para usar directamente como anticongelante. Ninguna aborda el uso de la materia prima glicerina natural bruta sin refinar, y ninguno de estos procesos se basa en la destilación reactiva. Generalmente, los procesos existentes

25 [0004] La patente de estadounidense 5.616.817 concedida a Schuster y col., describe la hidrogenación catalítica de la glicerina para producir propilenglicol con alto rendimiento, tal como un rendimiento del 92%, con formación asociada de n-propanol y alcoholes inferiores. La conversión de la glicerina es prácticamente completa usando un catalizador mixto de cobalto, cobre, manganeso, y molibdeno. Las condiciones de hidrogenación incluyen una presión de desde 100 a 700 bar y una temperatura variable desde 180 °C a 270 °C. Las condiciones de proceso preferidas incluyen una presión de desde 200 a 325 bar y una temperatura de desde 200 °C a 250 °C. Esto es por lo que Schuster y col., determinaron que presiones inferiores daban lugar a reacciones incompletas, y las presiones más altas forman cada vez más alcoholes de cadena corta. Se puede usar como materia prima glicerina bruta, tal como se obtiene a partir de la transesterificación de grasas y aceites, pero necesita ser refinada mediante destilación de trayecto corto para eliminar contaminantes, tales como ácido sulfúrico, que se utiliza corrientemente en el proceso de transesterificación. La materia prima debe contener glicerina de alta pureza con no más del 20% de agua en peso.

35 [0005] La patente estadounidense 4.642.394 concedida a Che y col., describe un proceso para la hidrogenación catalítica de la glicerina usando un catalizador que contiene tungsteno y un metal del Grupo VIII. Las condiciones de proceso incluyen una presión que va desde 100 psi a 15.000 psi y una temperatura que varía desde 75 °C a 250 °C. Las condiciones de proceso preferidas incluyen una temperatura que va desde 100 °C a 200 °C y una presión que va desde 200 a 10.000 psi. La reacción usa condiciones de reacción básicas, tales como las que pueden ser proporcionadas por un disolvente amino o amido, un hidróxido metálico, un carbonato metálico, o un compuesto de amonio cuaternario. La concentración de disolvente puede ser desde 5 a 100 mL de disolvente por gramo de glicerina. Se utiliza monóxido de carbono para estabilizar y activar el catalizador. Los ejemplos de trabajo muestran que los rendimientos del proceso pueden ser alterados usando diferentes catalizadores, por ejemplo, donde el rendimiento de propanodiol se puede ajustar desde 0% a 36% basándose en el peso declarado de la glicerina reactivo.

45 [0006] Las patentes estadounidenses 5.214.219 concedida a Casale y col., y 5.266.181 concedida a Matsumura y col., describen la hidrogenación catalítica de la glicerina usando un catalizador de cobre / zinc. Las condiciones de proceso incluyen una presión que varía desde 5 MPa a 20 MPa y una temperatura superior a 200 °C. Las condiciones de proceso preferidas incluyen una presión que varía desde 10 a 15 MPa y una temperatura que varía desde 220 °C a 280 °C. La concentración de glicerina puede variar desde 20% a 60% en peso en agua o alcohol, y este es preferentemente desde 30% a 40% en peso. La reacción se puede ajustar para producir cantidades importantes de hidrocarburos gaseosos y/o ácido láctico, de tal modo que la generación de gas es alta cuando la formación de ácido láctico es baja y la formación de ácido láctico es alta cuando la generación de gas es baja. Esta diferencia es función de la cantidad de base, es decir, hidróxido sódico, que se añade al disolvente. Los productos de reacción del alcohol pueden variar desde 0% a 13% de productos hidrocarbonados en la mezcla de reacción en porcentajes molares, y propanodiol de 27% a 80%. El rendimiento de conversión de la glicerina se encuentra dentro de un rango del 6% al 100%.

55 WO 2005/095536 A2 describe un proceso para convertir la glicerina en acetol con elevada selectividad, que comprende combinar una materia prima conteniendo glicerina con menos del 50% en peso de agua con un catalizador que es capaz de deshidratar la glicerina, para formar una mezcla de reacción, y calentar la mezcla de

reacción a una temperatura que varía desde 150° a 250 °C durante un intervalo de tiempo de reacción que varía desde más de 0 a 24 horas a una presión que varía entre 0,2 y 25 bar.

De acuerdo a "Hidrogenolisis a baja presión de la glicerina a propilenglicol" por Dasari, M.A. y col., Applied Catalysis A: General 281 (2005) 225-231, la hidrogenolisis de la glicerina a propilenglicol se puede efectuar usando catalizadores de níquel, paladio, platino, cobre y cobre-cromita a 200 psi y 200 °C, cuyas presiones y temperaturas son significativamente inferiores a las descritas en la literatura, aunque manteniendo elevadas selectividades y buenas conversiones. El rendimiento de propilenglicol aumenta con la disminución del contenido de agua. Una nueva vía de reacción para convertir glicerina en propilenglicol a través de un intermediario fue validada aislando el acetol intermedio.

La preparación de propilenglicol por hidrogenación catalítica de la glicerina a elevadas temperaturas y/o presiones también se describe en EP 0 713 849 A1, EP 0 523 014 A2 y EP 0 523 015 A2.

## Resumen

**[0007]** Los procedimientos descritos a continuación avanzan la técnica y salvan los problemas resaltados anteriormente produciendo productos de valor añadido con rendimiento y pureza excepcionalmente altos a partir de la hidrogenación de materias primas glicerina natural. En otros aspectos, la descripción atañe a la fabricación de productos que no requieren rendimiento y pureza excepcionalmente altos, tales como anticongelantes.

**[0008]** En un aspecto, que no forma parte de la invención, un proceso para convertir la glicerina en acetol con elevada selectividad, empieza suministrando un material conteniendo glicerina que tiene un 50% o menos en peso de agua. Este material puede ser, por ejemplo, un subproducto de la fabricación de biodiesel. El material conteniendo glicerina se pone en contacto con un catalizador que es capaz de hidrogenar la glicerina, para formar una mezcla de reacción. Las condiciones de reacción de la mezcla de reacción se establecen para incluir una temperatura dentro de un rango de 150° C a 250 °C y una presión dentro de un rango de 0,1 bar a 25 bar. La mezcla de reacción se hace reaccionar en las condiciones de reacción para deshidratar la glicerina con la formación resultante de acetol como un producto de la reacción. La reacción se puede efectuar a temperaturas de hasta 270 °C, 280 °C o incluso 290 °C o 300 °C; sin embargo, el uso de esta temperatura elevada da lugar a la degradación térmica del producto de reacción junto con reacciones extinguidas, y así no se recomienda para aplicaciones en las que se requiere elevada pureza del producto de reacción. La inclusión de cantidades crecientes de agua en la corriente de reactivos que facilita la mejora de la selectividad es posible mediante el uso de este proceso de acuerdo a una o más de las disposiciones descritas a continuación para conseguir, por ejemplo, propilenglicol con una riqueza del 90% o incluso 98% con un elevado rendimiento superior al 85% o incluso al 95%. El extremo inferior de este rango es preferiblemente al menos 150 °C para activar totalmente el catalizador y acelerar la reacción pero, en algunas disposiciones, es factible llevar a cabo la reacción en el rango inferior a 150 °C, tal como a 80 °C.

**[0009]** El catalizador es un catalizador heterogéneo que contiene al menos un elemento de los Grupos I u VIII de la Tabla Periódica. El catalizador es un catalizador heterogéneo que incluye al menos un material seleccionado del grupo consistente de paladio, níquel, rodio, cobre, zinc, cromo y combinaciones de los mismos. El catalizador de deshidratación puede, por ejemplo, contener del 5% en peso al 95% en peso de cromo, y puede estar formado de composiciones de cobre expresadas como CuO y cromo expresadas como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 30-80% en peso de CuO y 20-60% en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En un ejemplo, el catalizador puede ser expresado como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 40-60% en peso de CuO y 40-50% en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La presencia de hidrógeno reduce estos óxidos a su forma reducida que es la forma activa del catalizador para la hidrogenación del acetol.

**[0010]** Se añade una pequeña cantidad de hidrógeno para impedir que durante la formación del producto de reacción acetol capte el hidrógeno de otros materiales hidrocarbonados en la mezcla de reacción. Si el acetol es el producto final deseado, la presión parcial de hidrógeno puede ser suficientemente baja, tal como 0,1 bar, para evitar una conversión sustancial de acetol a propilenglicol.

**[0011]** Se puede añadir una cantidad mayor de hidrógeno para facilitar la conversión del acetol a otros productos. Donde se añade hidrógeno en las condiciones de reacción anteriores, el producto dominante es adecuadamente propilenglicol.

**[0012]** Es posible usar un flujo de gas para arrastrar los productos de la reacción de la mezcla de reacción, donde dicho producto de reacción puede incluir acetol y propilenglicol. En una disposición, el material conteniendo glicerina está en fase líquida y el proceso lleva aparejada la eliminación del producto o productos de la reacción durante la fase de reacción. Esto se puede hacer facilitando la liberación selectiva de acetol como vapor de la mezcla de reacción, por acción de la presión parcial por medio del contacto con un gas, tal como nitrógeno o un gas noble, que es esencialmente inerte para la mezcla de reacción y el producto de reacción acetol.

**[0013]** El acetol puede ser condensado y hecho reaccionar posteriormente para formar productos derivados, tal como por reacción con hidrógeno para producir propilenglicol o aldehído láctico. Un condensador para esta finalidad funciona adecuadamente a una temperatura entre 25 °C y 150 °C, o más preferiblemente, de 25 °C a 60 °C. Un proceso para convertir acetol a propilenglicol con elevada selectividad consiste en poner en contacto una materia prima conteniendo acetol que contiene menos del 50% en peso de agua con un catalizador que es capaz de

hidrogenar el acetol para formar una mezcla de reacción; y calentar la mezcla de reacción a una temperatura entre 50° a 250 °C a una presión entre 1 y 500 bar para formar propilenglicol.

**[0014]** El gas que arrastra los productos de la reacción de la mezcla de reacción inicial puede ser reactivo con el producto de reacción acetol, tal como el hidrógeno gas es reactivo con el acetol. En consecuencia, el gas de arrastre puede ser suplementado con hidrógeno para este efecto, de tal forma que se condense un producto de reacción diferente. Este producto de reacción diferente puede ser el propilenglicol. El hidrógeno no utilizado puede ser reciclado desde el condensador volviendo al reactor.

**[0015]** Un rango de temperatura más preferido para facilitar la reacción es de 180 °C a 220 °C. La reacción puede persistir durante un tiempo, en una suspensión con reacción limitada por catalizador dentro de un rango de 0,1 hora a 96 horas, tal como de 4 a 46 horas o de 4 a 28 horas. Es posible que la reacción transcurra a mayores cargas de catalizador e incluso en fase gaseosa con tiempos de reacción mucho más cortos, en el rango de 0,001 a 8 horas, o más preferiblemente de 0,002 a 1 hora, o incluso más preferiblemente de 0,05 a 0,5 horas.

**[0016]** La reacción, no formando parte de la invención en otros métodos, no requiere un suministro de glicerina, pero puede ser un material polihídrico, tal como un azúcar o polisacárido de tres átomos de carbono o más. El equipo de proceso usado con estos materiales puede formar un producto alcohólico que tiene un punto de ebullición inferior a 200° C.

**[0017]** El efluente del reactor discontinuo se puede usar como anticongelante, producto para evitar la formación de hielo o producto descongelante, por ejemplo, como se puede obtener del subproducto glicerina bruta de la alcoholisis de alcoholes alquílicos C1 a C4 de un glicérido. Una fuente alternativa de glicerina el producto bruto de la hidrólisis de un glicérido. Dichos materiales como éste pueden contener, sobre producto seco, de 0,5% a aproximadamente 60% de glicerina, y de alrededor de 20% a 85% de propilenglicol. Otra de dichas composiciones puede contener, sobre producto seco, del 10% al 35% de glicerina, del 40% al 75% de propilenglicol, y del 0,2% a aproximadamente el 10% de alcohol alquílico C1 a C4. Las composiciones también pueden contener del 1% al 15% de subproducto residual de una reacción de la glicerina.

**[0018]** Un proceso para producir anticongelante a partir de un subproducto de glicerina bruta de la alcoholisis de un alcohol alquílico C1 a C4 de un glicérido, que no forma parte de la invención, supone neutralizar la glicerina bruta para conseguir un pH entre 5 y 12. Esto va seguido por la separación del alcohol C1 a C4 y el agua de la glicerina bruta, de forma que la suma de las concentraciones de agua y alcohol C1 a C4 sea inferior al 5% en peso. La glicerina bruta separada se pone en contacto con un catalizador de hidrogenación e hidrógeno a una presión de entre 0,1 y 200 bar y a una temperatura entre 100 °C y 280 °C durante un período de tiempo suficiente para conseguir una conversión de la glicerina de entre 60 y 90% sobre la glicerina en la glicerina bruta. La presión está más preferiblemente dentro de un rango de 0,1 a 25 bar y es incluso más preferiblemente de 1 a 20 bar. La separación de los alcoholes C1 a C4 y el agua se puede conseguir por separación por evaporación a una temperatura superior a 60 °C, o por difusión térmica. El catalizador de hidrogenación puede contener al menos un metal del grupo consistente de paladio, níquel, zinc, cobre, platino, rodio, cromo, y rutenio.

**[0019]** De acuerdo a la invención, se realiza una reacción en fase gaseosa para convertir glicerina a un producto con elevada selectividad para el propilenglicol y baja selectividad para el etilenglicol. La reacción empieza suministrando una mezcla de reacción en fase gaseosa que está libre de líquido y contiene: glicerina con una presión parcial de glicerina en un rango de 0,01 bar y 0,5 bar de glicerina, e hidrógeno con una presión parcial de hidrógeno entre 0,01 y 5 bar de hidrógeno. La mezcla de reacción se mantiene a una presión total entre 0,02 y 5 bar y se pone en contacto con un catalizador heterogéneo a una temperatura entre 150 °C y 280 °C para formar propilenglicol.

**[0020]** En la reacción en fase gaseosa, una presión parcial de glicerina es preferiblemente inferior a la presión parcial del punto de rocío de la glicerina en la mezcla de reacción, y superior a un cuarto de la presión parcial del punto de rocío en la mezcla de reacción. Esta presión parcial también es preferiblemente superior a la mitad de la presión parcial del punto de rocío en la mezcla de reacción. La mezcla de reacción en fase gaseosa no contiene líquido y tiene una presión parcial de glicerina entre 0,01 y 0,5 bar de glicerina y a presión parcial de hidrógeno entre 0,01 y 5 bar de hidrógeno; y la reacción se desarrolla a una temperatura entre 150 °C y 280 °C para facilitar la reacción usando los mismos catalizadores descritos anteriormente. La presión total de reacción está entre 0,02 y 5 bar.

**[0021]** El proceso puede ser afinar para producir cantidades crecientes de aldehído láctico con elevada selectividad. Esto no es parte de la invención. Esto se hace combinando una materia prima conteniendo glicerina con menos del 50% en peso de agua con un catalizador que es capaz de deshidratar la glicerina para formar una mezcla de reacción; y calentando la mezcla de reacción a una temperatura entre 150° a 200 °C a una presión entre 0,01 y 25 bar. Un rango de temperatura preferido para esta reacción es de 165 °C a 185 °C, mientras que la presión se encuentra dentro de un rango de 0,02 a 2 bar. El condensador de aldehído láctico puede trabajar a una temperatura entre 0 °C a 140 °C.

**[0022]** El producto propilenglicol puede ser producido con alta pureza, especialmente a partir de la reacción en fase gaseosa. El producto de reacción propilenglicol puede ser purificado ulteriormente añadiendo una base a dicho producto propilenglicol para conseguir un pH superior a 8,0 y destilando el propilenglicol del producto que tiene un

pH superior a 8,0. La base puede ser seleccionada del grupo que incluye hidróxido sódico, hidróxido potásico, y óxido cálcico.

5 [0023] Aunque se prefiere un reactor discontinuo, otros tipos de reactor adecuados incluyen reactores discontinuos en suspensión, reactores de lecho percolador, y reactores "teabag". Un reactor para usar con reacciones muy exotérmicas incluye un cuerpo exterior conteniendo tubos en U con una orientación tal que el extremo de la U de los tubos en U mire hacia arriba. El cuerpo tiene un cabezal superior desmontable donde se carga el catalizador entre el cuerpo y los tubos desde arriba desmontando el cabezal superior. Se puede colocar un relleno inerte en la parte más baja del espacio entre el cuerpo y los tubos en U a una profundidad entre 2 y 24 pulgadas.

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS.**

10 [0024] La Fig. 1 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un reactor separador con un reactor, condensador, y depósito de condensados, y reciclado del hidrógeno sin reaccionar (no forma parte de la invención).

[0025] La Fig. 2 es un esquema del mecanismo de reacción propuesto para la conversión de glicerina a propilenglicol a través del producto intermedio acetol.

15 [0026] La Fig. 3 es un esquema de una forma alternativa en dos fases para convertir la glicerina en acetol y luego convertir el acetol a propilenglicol, donde se indicará que el mecanismo de la Fig. 2 se puede impedir que llegue al producto propilenglicol por ausencia de hidrógeno.

[0027] La Fig. 4 es un esquema de una forma alternativa en dos fases para convertir la glicerina en acetol y luego convertir el acetol a propilenglicol, donde el equipo de proceso también se puede usar para producir propilenglicol sin paso intermedio.

20 [0028] La Fig. 5 es un esquema de equipo de proceso de laboratorio que se puede usar para demostrar el equipo de proceso de las Figs. 4 o 6.

[0029] La Fig. 6 es un esquema de una forma alternativa en dos fases para convertir la glicerina en acetol y luego convertir el acetol a propilenglicol donde se usa hidrógeno para el primer reactor a una presión inferior y se elimina el agua de los vapores efluentes del primer reactor para permitir la purga del agua del sistema.

25 [0030] La Fig. 7 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un reactor de lecho relleno con un evaporador, reactor, y condensador para usar en la invención.

[0031] La Fig. 8 muestra la dependencia de la presión de la reacción glicerina a propilenglicol a temperaturas de 220 °C, y 240 °C.

30 [0032] La Fig. 9 muestra la reacción glicerina a propilenglicol efecto de la relación molar H<sub>2</sub>:glicerina sobre la productividad del catalizador a 220 °C.

[0033] La Fig. 10 muestra la reacción glicerina a PG: efecto de la relación molar H<sub>2</sub>:glicerina sobre la productividad del catalizador a 220 °C.

[0034] Las Figs. 11A, 11B y 11C muestran una configuración de reactor preferida.

[0035] Las Figs. 12A y 12 B muestran un reactor a escala piloto.

35 [0036] La Fig. 13 ilustra un reactor de lecho relleno con alimentación de gas opcional al evaporador (no forma parte de la invención).

[0037] La Fig. 14 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un sistema reactor de lecho relleno preferido que incluye reciclar el producto para mejorar el control de la temperatura y la purificación del efluente del reactor en un separador (no forma parte de la invención).

40 [0038] La Fig. 15 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un sistema reactor de lecho relleno preferido que incluye reciclar el producto para mejorar el control de la temperatura y la purificación del efluente del reactor en un separador (no forma parte de la invención).

45 [0039] La Fig. 16 es un diagrama de flujo de proceso que ilustra un dispositivo que recicla agua, hidrógeno, y/o calor para reducir la formación de subproductos cuando se convierte la glicerina en acetol y luego en propilenglicol (no forma parte de la invención).

**DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS DISPOSICIONES PREFERIDAS** y otros antecedentes de la técnica así como ejemplos comparativos.

50 [0040] Ya se ha mostrado y descrito un proceso para producir una mezcla de acetol, propilenglicol y etilenglicol a partir de materia prima glicerina para proporcionar anticongelantes basados en glicerina y/o basados en propilenglicol. Los usos preferidos de las mezclas producto de reacción que se obtienen del proceso incluyen pero no están limitados a, aplicaciones para fluidos descongelantes, fluidos para evitar la formación de hielo, y

5 anticongelantes. Estos usos de los anticongelantes basados en glicerina y/o basados en propilenglicol desplazan el uso del anticongelante tóxico y no renovable etilenglicol con anticongelantes no tóxicos y renovables basados en glicerina. A este respecto, el uso de propilenglicol que se deriva de la glicerina natural es una alternativa renovable al propilenglicol obtenido del petróleo. Otros usos posteriores del propilenglicol incluyen la sustitución o reemplazo del etilenglicol o de la glicerina por el propilenglicol.

#### **Equipo para la preparación por separación reactiva de anticongelante a partir de glicerina.**

10 **[0041]** Un método, que no forma parte de la invención, para preparar anticongelante a partir de la glicerina, incluye la reacción a una temperatura que varía desde 150 ° a 250 °C y en algunas disposiciones esta temperatura es más preferiblemente de 180 °C a 220 °C. La reacción se produce en un reactor. Las presiones en el reactor son preferiblemente de 1 a 25 bar y en algunas disposiciones esta presión es más preferiblemente entre 5 y 18 bar. El equipo de proceso puede incluir, por ejemplo, un reactor a estas condiciones de temperatura y presión conectado a un condensador y depósito de condensados donde el condensador está preferiblemente a una temperatura entre alrededor de 25 °C y 150 °C y en algunas disposiciones ésta es más preferiblemente entre 25 ° y 60 °C.

15 **[0042]** La Fig. 1 proporciona un diagrama de flujo de bloques del equipo de proceso 100 que incluye un reactor separador 102. Una materia prima polihídrica 104, por ejemplo, conteniendo glicerina, se introduce poco a poco o de forma continua en el reactor separador 102. Se añade hidrógeno 106 a la línea de hidrógeno 108 para favorecer la conversión de la glicerina 104 a propilenglicol dentro del reactor separador 102. Las temperaturas del proceso son tales que se produce una destilación con la formación o presencia de propilenglicol, alcoholes de cadena corta, y agua, que se vaporizan y fluyen a través de la línea superior 110 a un condensador 112. La mayoría de los vapores de alcohol, agua y propilenglicol condensan en el condensador 112 y se recogen en el depósito de condensados 114 para descargarlos a través de la línea de vaciado 116 como producto 118. El hidrógeno sin reaccionar y los restantes vapores del condensador 112 se devuelven para reciclar al reactor separador 102 a través de la línea de reciclado de hidrógeno 108.

25 **[0043]** Los productos de la reacción 118 se extraen del depósito de condensados 112 a través de la línea de vaciado 116, y la mezcla de reacción dentro del reactor separador 102 puede ser purgada periódicamente o a un caudal bajo a través de la línea de purga 120 para obtener la mezcla de purga 122. La purga es necesaria o deseable cuando se forman subproductos de reacción no volátiles y cuando están presentes metales o ácidos inorgánicos, tales como catalizadores residuales de biodiesel, en la materia prima polihídrica 104. Catalizadores y componentes útiles, tales como glicerina y propilenglicol, se recuperan preferiblemente a partir de la mezcla de purga 122.

30 **[0044]** La reacción en el interior del reactor separador 102 está catalizada, y puede ser facilitada a intervalos periódicos o por la introducción continua de un catalizador adecuado 124, que puede ser cualquier catalizador que sea adecuado para usarse en la conversión de la glicerina a alcoholes inferiores, tales como acetol y/o propilenglicol. El catalizador 124 puede residir dentro del reactor separador como lecho relleno, o se puede mejorar la distribución del catalizador 124 dentro del reactor separador 102 usando el hidrógeno gas 108 para proporcionar un lecho fluidizado, o por agitación (no mostrado). Se prefieren los reactores en suspensión agitada de reacción en fase líquida con un producto vapor por encima. El catalizador 124 se mezcla con la materia prima polihídrica 104 que está sufriendo la reacción en el reactor separador 102 para facilitar la rotura de los enlaces carbono - oxígeno o carbono - carbono que incluye, pero no está limitada, a la hidrogenación. Como se usa en la presente, hidrogenolisis e hidrogenación son términos intercambiables.

35 **[0045]** A modo de ejemplo la reacción de la glicerina con hidrógeno para formar propilenglicol y agua se denomina frecuentemente en este texto como hidrogenación. Catalizadores adecuados para esta finalidad pueden incluir, sin limitación, metales tales como platino, paladio, rutenio, cromo, níquel, cobre, zinc, rodio, cromo, rutenio, y combinaciones de los mismos. Los catalizadores pueden ser depositados sobre un sustrato, tal como un sustrato de alúmina. En un sentido más amplio, los catalizadores adecuados pueden incluir aquellos catalizadores que contienen uno o más elementos de los subgrupos del Grupo I, Grupo VI, y/o Grupo VIII de la Tabla Periódica. Los mejores catalizadores son los no volátiles, y preferiblemente se impide su salida del reactor separador 102 al depósito de condensados 114. Un filtro 125 en la línea de vaciado superior 110 del reactor separador 102 retiene los catalizadores sólidos en el reactor separador 102. No hay limitaciones explícitas ni implícitas sobre si el catalizador es soluble o sólido, el estado de oxidación del catalizador, o el uso de soportes sólidos o quelatos solubles.

45 **[0046]** Los tiempos de reacción a las condiciones preferidas pueden variar desde unos pocos minutos a 96 horas. El tiempo de reacción se puede definir como el volumen de líquido en el reactor dividido por el flujo ponderado en el tiempo de los líquidos en el reactor. Aunque los tiempos de reacción preferidos son superiores a 2 horas, el tiempo de residencia medio a cargas elevadas del catalizador 124 puede ser inferior a una hora y típicamente es superior a 0,5 horas. Aunque las temperaturas preferidas son hasta 250 °C, el reactor separador puede trabajar a temperaturas hasta 270 °C con resultados satisfactorios.

60 **[0047]** La materia prima polihídrica 104 preferiblemente contiene glicerina. En un sentido más amplio, la materia prima polihídrica 104 puede contener, por ejemplo, desde el 5% a prácticamente el 100% de un poliol, por ejemplo, glicerina, sorbitol, azúcares de 6 átomos de carbono, azúcares de 12 átomos de carbono, almidones y/o celulosa.

[0048] Como se ilustra en la Fig. 1, el equipo de proceso 100 está preferiblemente configurado para proporcionar hidrógeno 106 como reactivo; sin embargo, el uso de hidrógeno es opcional. Productos de valor comercial se pueden formar como productos intermedios que se recogen en el depósito de condensados en ausencia de hidrógeno. En consecuencia, se prefiere el uso de hidrógeno 106, pero no es necesario. Por ejemplo, los productos intermedios que se recogen en el depósito de condensados 114 pueden incluir acetol (hidroxi-2-propanona), que puede ser sometida a hidrogenolisis por al menos dos mecanismos como se muestra en las Figs. 2 y 3. Además de los reactivos, el material en el reactor separador 102 puede contener agua, sales, o residuos de catalizador de procesos anteriores.

[0049] Un tipo de materia prima polihídrica 104 puede contener glicerina que esté preparada por transesterificación de aceites o ácidos grasos, por ejemplo, como se describe en la solicitud de patente en tramitación junto con la presente, número de serie 10/420,047 presentada el 23 de abril de 2003, que se incorpora por referencia con el mismo alcance que si fuera totalmente duplicada en la presente. En una materia prima polihídrica 104 de este tipo, el agua puede estar presente en una cantidad que varía desde 0% a 70%. Más preferiblemente, el agua está presente en una cantidad que varía desde 5% a 15%. Se puede añadir agua para reducir las reacciones secundarias, tales como la formación de oligómeros.

[0050] Una ventaja de usar el equipo de proceso 100 es que los productos alcohólicos volátiles se eliminan de la mezcla de reacción a medida que se forman en el reactor separador 102. La posibilidad de degradar estos productos por la exposición continuada a las condiciones de reacción se reduce proporcionalmente en virtud de esta eliminación. Además, los productos de reacción volátiles se eliminan esencialmente de los catalizadores para proporcionar productos relativamente limpios. Esta técnica de reacción separación es especialmente ventajosa para catalizadores que son solubles con o que se emulsionan en la mezcla de reacción.

[0051] Una clase preferida de catalizador 124 el catalizador cobre cromita,  $(\text{CuO})_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_y$ . Este tipo de catalizador es útil en el proceso y generalmente, está disponible comercialmente. En esta clase de catalizador, las composiciones nominales de cobre expresadas como CuO y de cromo expresadas como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pueden variar desde alrededor del 30-80% en peso de CuO y 20-60% en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Son preferidas las composiciones de catalizador conteniendo 40-60% en peso de cobre y 40-50% en peso de cromo.

[0052] Los catalizadores preferidos para usar como catalizador 124, además del cobre y cromo descritos anteriormente, también incluyen óxido de bario y óxido de manganeso o cualquiera de sus combinaciones. El uso de bario y manganeso se sabe que incrementa la estabilidad del catalizador, es decir, la duración efectiva del catalizador. Las composiciones nominales de bario expresadas como óxido de bario pueden variar de 0-20% en peso y las de manganeso expresadas como óxido de manganeso pueden variar de 0-10% en peso. Las composiciones más preferidas del catalizador incluyen del 40%-60% en peso de CuO, 40-55 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0-10% en peso de óxido de bario y 0-5% en peso de óxido de manganeso.

### Mecanismo de reacción

[0053] De acuerdo con un mecanismo propuesto por Montassier y col., (1988), la deshidrogenación de la glicerina sobre cobre puede formar aldehído glicérico en equilibrio con su tautómero enólico. La formación de propilenglicol fue explicada por una reacción nucleofílica del agua o la especie OH adsorbida, una reacción de deshidroxilación, seguida por la hidrogenación del aldehído insaturado intermedio. Este mecanismo de reacción se observó que no aplicaba a nuestra investigación.

[0054] La Fig. 2 muestra un mecanismo de reacción preferido 200 para usar en el reactor separador 102 de la Fig. 1, y para cuyas condiciones de proceso puede ser ajustado adecuadamente como se describió anteriormente. Como se muestra en la Fig. 2, se forma hidroxiacetona (acetol) 202, y este es, posiblemente, un producto intermedio de una ruta alternativa para formar propilenglicol por un mecanismo diferente. El acetol 202 se forma por deshidratación 204 de una molécula de glicerina 206 que sufre reagrupamientos intramoleculares como se muestra. En un paso de hidrogenación posterior 208, el acetol 202 reacciona luego con hidrógeno para formar propilenglicol 210 con un mol de agua subproducto resultante del paso de deshidratación 204.

[0055] Estudios anteriores para investigar el efecto del agua sobre la reacción de hidrogenolisis indicaron que la reacción tiene lugar incluso en ausencia de agua con un rendimiento de propilenglicol del 49,7%. Además, y a modo de ejemplo, la reacción se facilita mediante el uso de un catalizador cobre-cromita, que puede ser reducido en una corriente de hidrógeno antes de la reacción. En este caso, se elimina la incidencia de las especies hidroxilo superficiales que toman parte en la reacción. Las observaciones anteriores contradicen el mecanismo propuesto por Montassier y col., donde el agua está presente en forma de especies hidroxilo superficiales o como parte de los reactivos.

### Ejemplo 1 (Antecedentes)

#### Confirmación del mecanismo de reacción.

[0056] Se realizó un experimento para validar el mecanismo de reacción 200. Las reacciones se llevaron a cabo en dos pasos, a saber, Pasos 1 y 2. En el paso 1, acetol relativamente puro se aisló de la glicerina. La temperatura variaba desde 150 °C a 250 °C y más específicamente de 180 °C a 220 °C. Hubo ausencia de hidrógeno. La presión

variaba de 1 a 14 psi (6,9 MPa a 96 MPa) más específicamente de 5 a 10 psi (34 MPa a 69 MPa). Estaba presente un catalizador cobre-cromita. En el paso 2, el acetol formado en el paso 1 fue hecho reaccionar posteriormente en presencia de hidrógeno para formar propilenglicol a una temperatura que varía desde 150 °C a 250 °C y más preferiblemente entre 180 a 220 °C. Se añadió exceso de hidrógeno a una sobrepresión de hidrógeno entre 1 a 25 bar usando el mismo catalizador.

[0057] Se observó en el Paso 2 de la conversión de acetol a propilenglicol que se formó aldehído láctico. También se formó propilenglicol por la hidrogenación 208 del aldehído láctico 302, como se ilustra en la Fig. 3. Con respecto a la Fig. 2, el aldehído láctico representa una ruta alternativa para formar propilenglicol a partir del acetol. La Fig. 3 muestra este mecanismo 300 donde el acetol sufre un reagrupamiento del doble enlace del oxígeno para formar aldehído láctico 302, pero el paso de deshidrogenación 208 actuando sobre el aldehído láctico 302 también da lugar a la formación de propilenglicol 210. También se observó que la formación de aldehído láctico intermedio fue predominante a temperaturas de reacción inferiores en el rango de desde 50 °C a 150 °C (ver el Ejemplo 8 más adelante).

[0058] Las disposiciones de esta descripción incluyen la producción de aldehído láctico. Un proceso para convertir glicerina a aldehído láctico con elevada selectividad preferiblemente incluye los pasos de combinar una materia prima conteniendo glicerina con menos del 50% en peso de agua, con un catalizador que es capaz de deshidratar la glicerina para formar una mezcla de reacción; y calentar la mezcla de reacción a una temperatura entre 150 °C a 200 °C durante un intervalo de tiempo de reacción entre 0 a 24 horas a una presión entre 0,02 y 25 bar. Preferiblemente el catalizador usado en el paso de combinación contiene un elemento de los subgrupos del Grupo I, Grupo VI, y/o Grupo VIII de la Tabla Periódica. Preferiblemente la materia prima conteniendo glicerina usada en el paso de combinación contiene de 0% a 15% en peso de agua en la glicerina. Preferiblemente el catalizador usado en el paso de combinación es un catalizador heterogéneo seleccionado del grupo consistente de paladio, níquel, rodio, cobre, zinc, cromo y combinaciones de los mismos. Preferiblemente el proceso incluye un paso de eliminación de los vapores del producto de reacción que se forman durante la fase de calentamiento. Preferiblemente el proceso incluye un paso de condensación de los vapores para obtener un producto de reacción líquido. Preferiblemente la temperatura usada en el paso de calentamiento se encuentra dentro de un rango de 165 °C a 185 °C. Preferiblemente la presión usada en el paso de calentamiento se encuentra dentro de un rango de 0,02 a 2 bar. Preferiblemente, el paso de condensación se produce usando un condensador que trabaja a una temperatura entre 0 °C a 140 °C.

[0059] Esta y las reacciones posteriores se llevaron a cabo en fases líquidas con catalizador y agitación suficiente para generar una mezcla de reacción en suspensión.

## Ejemplo 2 (Antecedentes)

### Deshidratación e hidrogenación simultánea usando varios catalizadores y mezclas reactivas.

[0060] Se ejecutaron una variedad de procedimientos de reacción para mostrar que el rendimiento de la reacción puede ser optimizado en cualesquiera condiciones de proceso, tales como tiempo de reacción, temperatura, condiciones de presión y evaporación mediante la selección o elección del catalizador para una materia prima polihídrica dada.

[0061] La Tabla 1 indica los resultados de hacer reaccionar glicerina en presencia de hidrógeno y catalizador para formar una mezcla que contiene propilenglicol. El reactor contenía 80 gramos de glicerina refinada, 20 gramos de agua, 10 gramos de catalizador, y una sobrepresión de hidrógeno de 200 psig. El reactor era un reactor cerrado que estaba relleno con un exceso de hidrógeno. La reacción se produjo durante 24 horas a una temperatura de 200 °C. Todos los catalizadores usados en este Ejemplo fueron comprados con un pedido comercial y se usaron en las condiciones de recepción.



**Tabla 1.** Resumen de los resultados del catalizador basados en 80 gramos de glicerina sobre una base de 100 gramos.

	Carga inicial (g)	Mejor posible (g)	Catalizador 5% de Rutenio sobre carbón (g)	Catalizador Cobre Raney (g)	Catalizador Níquel Raney (g)
Glicerina	100	0	63,2	20,6	53,6
Agua	25	43	no medido	no medido	no medido
Propilenglicol	0	82	14,9	27,5	14,9
Etilenglicol	0	0	16,9	13,1	16,5
Acetol	0	0	0,0	12,1	0,0
Total, excluida el agua	100	82	94,9	73,2	85,0

5 **[0062]** La Tabla 2 resume los resultados de la reacción con un contenido inicial de agua superior, a saber, 30 gramos de glicerina refinada y 70 gramos de agua. Las reacciones se llevaron a cabo a las siguientes condiciones iniciales: 5% en peso de catalizador, y una sobrepresión de hidrógeno de 1400 kPa. La tabla siguiente presenta las composiciones después de reaccionar en un reactor cerrado (con relleno de hidrógeno) durante 24 horas a una temperatura de reacción de 200 °C.

10 **Tabla 2.** Resumen de los resultados del catalizador basados en 30 gramos carga inicial de glicerina y 70 gramos de agua.

	Carga inicial (g)	Mejor posible (g)	Catalizador 5% de Rutenio sobre carbón (g)	Catalizador Cobre Raney (g)	Catalizador Níquel Raney (g)
Glicerina	30	0	20,8	19,1	3,8
Propilenglicol	0	24	9,3	7,23	3,1
Etilenglicol	0	0	0	0	0
Acetol	0	0	1,5	1,6	1,7

15 **[0063]** La Tabla 3 resume los resultados de un catalizador cobre cromo en presencia de 20 por ciento de agua. Las reacciones se llevaron a cabo a las siguientes condiciones iniciales: 5% en peso de catalizador, y una sobrepresión de hidrógeno de 1400 kPa. La tabla siguiente presenta las composiciones después de reaccionar en un reactor cerrado (con relleno de hidrógeno) durante 24 horas a una temperatura de reacción de 200 °C.

**Tabla 3.** Resumen de los resultados del catalizador cobre cromo basados en 80 gramos de carga inicial de glicerina y 20 gramos de agua.

	Carga inicial (g)	Mejor posible (g)	Catalizador Cobre Cromo (g)
Glicerina	80	0	33,1
Propilenglicol	0	66,1	44,8
Etilenglicol	0	0	0
Acetol	0	0	3,2

20 **[0064]** La Tabla 4 resume el efecto del contenido inicial de agua en los reactivos sobre la formación de propilenglicol a partir de la glicerina. Las reacciones se llevaron a cabo a las siguientes condiciones iniciales: 5% en peso de catalizador, y una sobrepresión de hidrógeno de 1400 kPa. El catalizador se compró a Sud-Chemie como catalizador en polvo teniendo 30 m<sup>2</sup>/g de área superficial, 45% CuO, 47% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% MnO<sub>2</sub> y 2,7% BaO. La tabla

siguiente presenta las composiciones después de reaccionar en un reactor cerrado (con relleno de hidrógeno) durante 24 horas a una temperatura de reacción de 200 °C.

**Tabla 4.** Resumen de resultados del catalizador basados en diferentes cargas iniciales de glicerina en agua.

Agua (% en peso)	% de conversión	% de rendimiento	% de selectividad
80	33,5	21,7	64,8
40	48	28,5	59,4
20	54,8	46,6	85,0
10	58,8	47,2	80,3
0	69,1	49,7	71,9

5 **[0065]** La reacción se llevo a cabo usando un sistema de destilación reactiva a pequeña escala como el que se muestra como equipo de proceso 100 en la Fig. 1 para procesar una mezcla de reacción que incluye 46,5 gramos de glicerina refinada y 53,5 gramos agua. El catalizador se compró a Sud-Chemie como catalizador en polvo teniendo 30 m<sup>2</sup>/g de área superficial, 45% CuO, 47% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% MnO<sub>2</sub> y 2,7% BaO. La Tabla 5 resume el rendimiento con mayor contenido inicial de agua usando un pequeño sistema de destilación reactiva.

10

**Tabla 5.** Ejemplo de destilación reactiva.

	Reactor	Destilado
Glicerina	21,6 gramos	2,2
Propanodiol	6,4	9,5
Etilenglicol	0	0
Acetol	1,4	1,4

#### Uso de glicerina procedente del refinado de glicéridos de ácidos grasos.

15 **[0066]** Un origen preferido de la materia prima polihídrica 104 es subproductos o intermedios de la glicerina natural bruta, por ejemplo, como se pueden obtener de procesos que preparan o refinan glicéridos de ácidos grasos a partir de recursos biorrenovables. Estas son materias primas particularmente preferidas para preparar una mezcla anticongelante. Cuando se usan estas materias primas, la mezcla anticongelante se prepara como se explicó anteriormente por hidrogenación de la glicerina sobre un catalizador, que es preferiblemente un catalizador heterogéneo. El reactor separador 102 puede, por ejemplo, ser un reactor de lecho relleno, en suspensión, agitado o reactor de lecho fluidizado. Cuando la reacción de hidrogenación se realiza en un reactor de lecho relleno, el efluente del reactor está en gran parte libre de catalizador. En el caso de un reactor en suspensión, un catalizador heterogéneo puede ser filtrado del efluente del reactor. El reactor separador 102 se puede usar para reacciones en suspensión haciendo circular hidrógeno desde la fase vapor superior al fondo del reactor para generar mayor agitación y preferiblemente usando un catalizador que tenga una densidad similar a la densidad del líquido en el reactor. Se puede usar un lecho fluidizado donde las densidades sean diferentes, donde un lecho de catalizador se fluidice por el hidrógeno que entra por la línea 108. La agitación convencional también puede favorecer el contacto del hidrógeno en el líquido.

20 **[0067]** Para hacer anticongelante, las condiciones de proceso sólo necesitan proporcionar conversiones por hidrogenación moderadas de la glicerina, por ejemplo, aquellas cuya conversión varía de 60% a 90%. Esto se debe a que del 0% al 40% de glicerina en la materia prima polihídrica 104 sobre producto seco puede permanecer con productos de propilenglicol en el producto anticongelante. Para algunas aplicaciones del producto, el producto anticongelante final puede contener adecuadamente hasta 60% de glicerina. Además, cuando el producto 118 contiene una baja concentración de glicerina, por ejemplo, menos del 40% donde hay una conversión efectiva de 60% a 90%, otros anticongelantes conocidos se pueden mezclar con los productos 118. De forma alternativa, los materiales de purga 122 se pueden mezclar con el contenido del depósito de condensados 114, por ejemplo, después de filtrar, para formar un producto vendible que puede ser descargado directamente del equipo de proceso 100.

35 **[0068]** Un origen particularmente preferido de materia prima polihídrica 104 para la reacción es el subproducto glicerina natural que se obtiene durante el procesado de valor añadido de grasas y aceites renovables que se encuentran de forma natural. Por ejemplo, la glicerina subproducto puede ser un derivado de aceite vegetal, tal como un derivado del aceite de soja. Esta variedad de materia prima polihídrica 104 puede contener agua,

40

catalizadores solubles, y otra materia orgánica que está presente en mezclas intermedias que se producen en la fabricación de glicerina para la venta en el mercado de la glicerina. Una ventaja de los actuales procedimientos es que es necesario poco o ningún refinado de estos intermedios para su uso como materia prima polihídrica 104 para fabricar mezclas anticongelantes o descongelantes comerciales.

5 **[0069]** Estos intermedios y otras materias primas polihídricas 104 pueden contener altas cantidades de agua. La capacidad de usar materias primas polihídricas 104 que contienen altas cantidades de agua reduce ventajosamente los costes de este proceso sobre otros usos de la glicerina. El contenido en agua tanto en la materia prima polihídrica 104 antes de la reacción y en el producto de reacción vendible está generalmente entre el 0 y el 50%.

10 **[0070]** La materia prima polihídrica 104 puede contener catalizador residual que se añadió durante la alcoholisis de estos intermedios. El destino de los catalizadores residuales solubles, es decir, los que permanecen de la alcoholisis en la materia prima polihídrica 104 y que están en el material de la purga 122 depende de:

1. el tipo concreto de catalizador residual soluble, y

2. cualquier interacción entre el catalizador residual y otro catalizador que se añade a la glicerina bruta para favorecer la hidrogenación dentro del reactor separador 102.

15 **[0071]** El contenido de catalizador residual en la materia prima glicerina 104 del procesado de grasas y aceites biorrenovables está corrientemente entre 0% y 4% o incluso hasta 10% en peso sobre producto seco. Una forma de reducir el contenido de catalizador residual es minimizar la cantidad que se usa inicialmente en la alcoholisis de los glicéridos de ácidos grasos. La alcoholisis puede, por ejemplo, ser catalizada por ácidos. Neutralizar el catalizador residual con un contraión apropiado para generar una sal que sea compatible con las especificaciones del anticongelante se prefiere a eliminar el catalizador residual.

20 **[0072]** De forma alternativa, se puede realizar la neutralización para precipitar el catalizador de la glicerina líquida. Se pueden usar bases o sales conteniendo calcio para neutralizar el catalizador residual en la materia prima polihídrica 104, y las sales sólidas generadas por esta neutralización pueden ser separadas del líquido, por ejemplo, por filtración o centrifugación del efluente del reactor separador 102, tal como por filtrado del material de purga 122. La neutralización ácido - base para formar sales solubles o insolubles también es un método aceptable de facilitar la separación. Concretamente, neutralizar el hidróxido potásico con ácido sulfúrico para formar la sal dibásica es un procedimiento aceptable. Como se muestra a modo de ejemplo en la Fig. 1, la neutralización de catalizador sódico o potásico, que a veces se introduce en el método de procesado de valor añadido para grasas y aceites, se puede conseguir añadiendo cantidades estequiométricamente equivalentes de un producto neutralizante 126, tal como óxido cálcico y/o ácido sulfúrico, para formar la sal cálcica del catalizador. Estas sales son muy insolubles y pueden ser filtradas del material de la purga 122. Para mejorar la separación de la sal prácticamente insoluble, el contenido en agua se reduce preferiblemente a menos del 20% en peso y la filtración se realiza preferiblemente a temperaturas inferiores a 40 °C y más preferiblemente inferiores a 30 °C. La temperatura de filtración óptima depende de la composición donde la solubilidad reducida de las sales a menores temperaturas se compensa frente a las menores viscosidades a temperaturas más elevadas para identificar las mejores condiciones de filtración.

35 **[0073]** Una disposición general para procesar la glicerina bruta a anticongelante en la disposición de refinado de los glicéridos de ácidos grasos, sigue un proceso de alcoholisis de los alcoholes alquílicos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. La materia prima glicerina bruta que entra 104 se neutraliza añadiendo un producto neutralizante 126 para conseguir un pH entre 5 y 12, que es más preferiblemente un pH entre 5 y 9. El alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y el agua se separan por destilación de la glicerina bruta, de tal forma que las concentraciones conjuntas de agua y alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> dentro del reactor separador 102 son inferiores al 20% en peso y, preferiblemente, inferiores al 5% en peso. En un proceso paso a paso donde la materia prima polihídrica 104 se añade al reactor separador 104 a intervalos periódicos, componentes seleccionados de estos alcoholes y/o sus productos de reacción pueden ser aislados por destilación fraccionada a través de la línea superior 110 y descargados del depósito de condensados 114. Esto se puede hacer por liberación por evaporación de dichos alcoholes en momentos adecuados para evitar o limitar su combinación con propanodíoles, de acuerdo al principio de la destilación fraccionada. La hidrogenación posterior de la glicerina evaporada dentro del reactor separador 102 se produce adecuadamente poniendo en contacto la glicerina bruta con un catalizador de hidrogenación e hidrógeno a una presión que varía desde 1 bar a 200 bar y a una temperatura que varía desde 100° a 290 °C hasta que se consiga una conversión de la glicerina entre 60% y 90%. Más preferiblemente, las condiciones de proceso implican que la presión de contacto para la hidrogenación varía desde 1 a 20 bar.

50 **[0074]** La separación del alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y el agua se consigue preferiblemente por separación por evaporación selectiva a temperaturas superiores a 60 °C e inferiores a 300 °C. De forma alternativa, la separación del alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y el agua se puede conseguir en un proceso basado en la difusión térmica, como se describe en la solicitud relacionada 10/420.047, donde por ejemplo el reactor separador 102 es un reactor de difusión térmica. De forma alternativa, se añade agua antes de una hidrogenación ya que el agua favorece la hidrogenación en presencia de determinados catalizadores.

60 **[0075]** La cantidad de materia orgánica en la materia prima polihídrica es prácticamente dependiente de la grasa o aceite del que se obtuvo la glicerina. La materia orgánica (distinta de la glicerina) es típicamente derivados de ácidos grasos. Un método para reducir la materia orgánica residual es por filtración. De forma alternativa, es posible

5 decantar los orgánicos insolubles de la glicerina en un separador por gravedad (no mostrado) a temperaturas entre 25 y 150 °C como sea necesario, el punto de evaporación de la mezcla se incrementa preferiblemente a más de 100 °C por separación por evaporación de los volátiles de la mezcla glicerina - agua. Específicamente, el contenido de materia prima que son preferiblemente menos del 1% de alcohol alquílico. Dependiendo del alcohol alquílico, puede ser necesario aplicar vacío para llegar a conseguir la concentración de 1% de alcohol alquílico.

10 **[0076]** Las siguientes son las condiciones de reacción preferidas para la conversión a usar en el procesado de estas materias primas. Estas son condiciones similares pero no exactamente iguales a las condiciones preferidas que se han descrito anteriormente para usar en el reactor separador 102. La temperatura de reacción es de 150 °C a 250 °C. El tiempo de reacción es de 4 a 28 horas. Se usan catalizadores homogéneos que se sabe que son efectivos para la hidrogenación, tales como paladio, níquel, rutenio, cobre, cobre zinc, cobre cromo y otros conocidos en la técnica. La presión de reacción es de 1 a 20 bar, pero también funcionan presiones superiores. El agua en la materia prima polihídrica es preferiblemente del 0% al 50% en peso, y más preferiblemente del 5 al 15% de agua en peso.

15 **[0077]** Las condiciones de reacción preferidas proporcionan varias ventajas de ejecución. Trabajar a temperaturas inferiores a 250 °C reduce drásticamente la cantidad de formación de subproductos no pretendidos, por ejemplo, donde se pueden usar concentraciones inferiores de agua sin formación de polímeros u oligómeros. Además, trabajar a temperaturas próximas a 200 °C, comparando con próximas a 300 °C, proporciona un aumento de la volatilidad relativa del propilenglicol que facilita una mejor separación del propilenglicol de la mezcla de reacción glicerina. El uso de menores presiones permite el uso de reactores más económicos, por ejemplo, en comparación con recipientes a alta presión que trabajan por encima de unos 28 bar, aunque también permiten que el propilenglicol destile de la solución a estas temperaturas. Incluso así, algunas disposiciones no están limitadas a usar a presiones inferiores a 20 bar, y pueden de hecho ser utilizadas a muy altas presiones de hidrógeno. Las condiciones de proceso descritas son viables a menores presiones (menos de 20 bar) mientras que la mayoría de otros procesos para producir productos similares requieren presiones mucho más elevadas.

25 **[0078]** Por estos procedimientos, la glicerina también puede ser hidrogenolizada a 1, 2 y 1, 3 propanodiolos. El 1, 3 propanodiol puede ser separado, opcionalmente, de esta mezcla por métodos conocidos en la ciencia y usado como monómero aunque la glicerina y propanodiolos restantes se utilizan preferiblemente como anticongelantes.

### Ejemplo 3 (Invención)

#### 30 Disposiciones del reactor de lecho relleno

35 **[0079]** Un método para preparar acetol y propilenglicol a partir de la glicerina incluye una reacción en fase gaseosa a una temperatura que varía desde 150° a 280 °C en un reactor de lecho relleno. En algunas disposiciones esta temperatura es más preferiblemente de 180 °C a 240 °C o 250 °C para evitar la degradación térmica de los productos de la reacción. Las reacciones descritas en la presente se produjeron en un reactor de lecho relleno. Las presiones en el reactor son preferiblemente de 0,02 a 5 bar. Más preferiblemente, la presión de reacción se encuentra dentro de un rango de 0,2 y 1,2 bar.

40 **[0080]** La Fig. 4 proporciona un diagrama de flujo de bloques del equipo de proceso 400 que incluye un evaporador 426 para crear una mezcla de reacción en vapor 427. Los componentes no volátiles 428 en la alimentación polihídrica 104 se eliminan del evaporador 426 en modo continuo o semicontinuo. El evaporador 426 es particularmente efectivo para procesar glicerina bruta que contiene sales donde, en otro caso, las sales envenenarían el catalizador. Una materia prima polihídrica 104, por ejemplo, conteniendo glicerina, se introduce poco a poco o de forma continua en el evaporador 426. La mezcla de reacción en vapor 427 pasa al reactor de lecho relleno 425 donde el catalizador heterogéneo favorece la conversión de la glicerina 104 a acetol y propilenglicol en reacciones secuenciales. La mezcla de productos en vapor 430 pasa al condensador 431 donde se forma un producto condensado 432 y pasa al almacenamiento del producto 433. El gas efluente puede eliminarse a través de purga o vacío 434.

45 **[0081]** Se produce agua como subproducto de la reacción y se puede mantener con el producto propilenglicol o eliminarse. Una ventaja importante del proceso actual sobre otros procesos en la literatura es la muy baja concentración o ausencia de etilenglicol resultante o bien del uso de catalizador cobre cromita o de la formación y purificación de acetol como producto intermedio. El acetol se puede purificar fácilmente de cualquier etilenglicol antes de una hidrogenación por destilación.

50 **[0082]** Los procesos de esta operación pueden ser mantenidos a presiones inferiores a 1 bar mediante el uso de una fuente de vacío preferiblemente conectada al proceso de condensación al final del proceso. En el más ideal de los casos, el propio condensador 431 puede mantener presiones inferiores a 1 bar; sin embargo, desde un punto de vista práctico, se necesita vacío para extraer los gases inertes (nitrógeno) que se pueden acumular en el sistema.

55 **[0083]** El sistema de reacción de la Fig. 4 es efectivo para producir o acetol o propilenglicol. La Fig. 5 proporciona un diagrama esquemático del equipo de laboratorio 500 que muestra una variación de este equipo 500 que incluye un evaporador 526 conectado al reactor de lecho relleno 525. El vapor efluente del reactor de lecho relleno 525 se condensa en el condensador 531 por acción de un baño de enfriamiento para extraer el calor 538. Se aplica calor

540 al evaporador 526 para generar el reactivo vapor. Un vacío 542 conectado al condensador 531 extrae literalmente los vapores a través del sistema y permite a la alimentación de glicerina evaporarse a temperaturas inferiores a las que se produciría a presión atmosférica. Un baño de aceite 534 mantiene el reactor de lecho relleno 535 a una temperatura o rango de temperatura predeterminados mediante un flujo de calor 542. La glicerina se carga en el evaporador 526 al inicio del experimento y se puede añadir a través de una alimentación auxiliar al evaporador (no mostrado) durante el experimento. Una alimentación de gas opcional 544 que contiene nitrógeno y también puede contener hidrógeno, se dirige al evaporador 526.

10 **[0084]** El equipo de proceso mostrado en la Fig. 5 se usó para hacer reaccionar glicerina en diversas condiciones. Se hicieron varias series para usar el equipo 500 de acuerdo a los materiales y condiciones declarados en la Tabla 6. La reacción G1 de la Tabla 6 proporciona un ejemplo de los datos de conversión sobre gránulos cilíndricos de 3,3 mm de catalizador cobre cromita. La presión de esta reacción fue inferior a 0,1 bar, y la temperatura es alrededor de 230 °C. La reacción G1 ilustra la efectividad de la reacción en fase gaseosa sobre un lecho relleno de catalizador para producir acetol con elevada selectividad.

**Tabla 6.** Resumen de resultados del reactor en fase gaseosa en reactor de lecho relleno.

RXN / Fecha	Condiciones	Muestra	Acetol (% en peso)	PG (% en peso)	Glicerina (% en peso)	Acetol+PG (% en peso)	Agua (% en peso)	Área del subproducto 10,77 / Área del patrón	Balance de masa total (% en peso)
G1	Relleno de catalizador (tamaño: 3*3 mm)	1	13,44	0,97	72,92	14,41	8,25	0,12	95,58
Antes de 29/9/2005	~50-60 g	2	13,43	1,08	77,88	14,51	8,07	0,11	100,46
	<b>Control (Sin purga de gas)</b>	3	12,24	1,06	69,51	13,3	12	0,12	94,81
	Temp. del reactor: 230 °C								
	Presión: 1 bar (29,9 pulg. Hg) (vacío)								
<b>Prueba del concepto – La reacción de deshidratación a baja presión trabaja.</b>									
G2	Relleno de catalizador (tamaño: 3*3 mm)	1	19,01	1,68	70,70	20,69	5,86	0,10	97,25
Antes de 29/9/2005	~50-60 g	2	18,42	1,79	72,42	20,21	5,38	0,11	98,01
	<b>Purga de hidrógeno</b>	3	16,24	1,56	75,50	17,80	5,21	0,10	98,51
	Temp. del reactor: 230 °C	4	15,81	1,62	75,87	17,43	4,97	0,11	98,27
	Presión: 0,88 bar (26 pulg. Hg) (vacío)								
<b>El experimento demuestra que la presión parcial de hidrógeno reduce la formación de agua y da lugar a un mejor balance de masa - mejores rendimientos. Las conversiones parecen ser más altas.</b>									

(continuación)

**Tabla 6.** Resumen de resultados del reactor en fase gaseosa en reactor de lecho relleno.

RXN / Fecha	Condiciones	Muestra	Acetol (% en peso)	PG (% en peso)	Glicerina (% en peso)	Acetol+PG (% en peso)	Agua (% en peso)	Área del subproducto 10,77 / Área del patrón	Balace de masa total (% en peso)
G3	Relleno de catalizador (tamaño: 3*3 mm)	1	9,75	0,53	87,27	10,28	3,87	0,16	101,42
Antes de 29/9/2005	-50-60G								
	<b>Purga de nitrógeno</b>								
	Temp. del reactor: 230 °C								
	Presión: 0.88 bar (26 pulg. Hg) (vacío)								
<p>el nitrógeno no fue tan bueno como el hidrógeno basándose en el mayor contenido en agua de la reacción con nitrógeno. El agua teórica es 1 parte de agua por cuatro partes de acetol (acetol + propilenglicol). El agua real es superior a la teórica. La relación del máximo de subproducto al producto deseado es más elevada para esta serie con nitrógeno.</p>									
G4	Relleno de catalizador (tamaño: 3*3 mm)								
29/9/2005	50 g								
	<b>PLACA CALIENTE (Sin purga de gas)</b>	1	9,88	2,41	79,15	12,29	9,05	0,12	100,49
	Temp. del reactor: 230 °C	2	12,65	0	77,26	12,65	8,03	0,14	97,94
	Presión: 0.91 bar (27 pulg. Hg) (vacío)								

(continuación)

<b>Tabla 6.</b> Resumen de resultados del reactor en fase gaseosa en reactor de lecho relleno.									
RXN / Fecha	Condiciones	Muestra	Acetol (% en peso)	PG (% en peso)	Glicerina (% en peso)	Acetol+PG (% en peso)	Agua (% en peso)	Área del subproducto 10,77 / Área del patrón	Balace de masa total (% en peso)
<b>Esta serie resume un mecanismo de alimentación diferente donde la alimentación se coloca sobre una placa caliente para evaporar la alimentación a medida que se introduce. El método proporciona mayor control experimental pero no dio lugar a nueva percepción sobre la reacción.</b>									
G5	Relleno de catalizador								
4/10/2005	(tamaño: 3*3 mm) 50 g								
	<b>Purga de hidrógeno</b>	1	12,52	2,86	78,4	15,38	4,18	0,11	97,96
	<b>Purga de nitrógeno</b>	1	7,79	0,81	87,94	8,60	3,56	0,14	100,1
	Temp. del reactor: 230 °C								
	Presión: 0,91 bar (27 pulg. Hg) (vacío)								
<b>Estas series son una comparación repetida del uso de hidrógeno frente a nitrógeno. El hidrógeno proporcionó mayores rendimientos, más propilenglicol, menos agua adicional, y menos picos parásitos. La motivación para aumentar el uso de hidrógeno era el hecho de que la producción de PG debe captar hidrógeno de alguna parte, y esa alguna parte solamente podría ser otros productos glicerina o acetol –lo que conduce a la hipótesis de que la adición de hidrógeno incrementaría el rendimiento de los productos deseados.</b>									
G6	Relleno de catalizador	1	23,05	1,66	73,1	24,71	5,00	0,07	102,81
5/10/2005	(tamaño: 9-40 mallas) <b>50 g nuevo</b>	2	24,3	1,49	72,21	25,79	5,07	0,08	103,07
	Purga de hidrógeno								

ES 2 379 622 T3

(continuación)

**Tabla 6.** Resumen de resultados del reactor en fase gaseosa en reactor de lecho relleno.

RXN / Fecha	Condiciones	Muestra	Acetol (% en peso)	PG (% en peso)	Glicerina (% en peso)	Acetol+PG (% en peso)	Agua (% en peso)	Área del subproducto 10,77 / Área del patrón	Balace de masa total (% en peso)
	Temp. del reactor: 230								
	Presión: 0.91 bar (27 pulg. Hg) (vacío)								
<b>Esta serie resume el efecto de usar un catalizador más pequeño. La conversión aumentó un 50%.</b>									
G7	Relleno de catalizador	1	44,74	2,4	37,49	47,14	12,00	0,06	96,63
10/10/2005	(tamaño: 9-40 mallas) <b>100 g nuevo</b>	2	42,56	2,3	38,01	44,86	9,93	0,07	92,8
	Purga de hidrógeno								
	Temp. del reactor: 230								
	Presión: 0.91 bar (27 pulg. Hg) (vacío)								
<b>Esta serie resume el efecto de usar catalizador más pequeño. Doblar la concentración del catalizador dobló la conversión. En una primera aproximación, esta reacción es de orden cero.</b>									
G8	Relleno de catalizador 9-40 (tamaño: mallas)	1	64,11	6,42	4,3	70,53	19,00	0,00	93,83
11/10/2005	<b>150 g—100 g usado 1,50 g nuevo</b>	2	63,14	5,64	4,46	68,78	19,25	0,00	92,49
		3	63,73	5,28	7,28	69,01	17,88	0,00	94,17



ES 2 379 622 T3

(continuación)

<b>Tabla 6.</b> Resumen de resultados del reactor en fase gaseosa en reactor de lecho relleno.									
RXN / Fecha	Condiciones	Muestra	Acetol (% en peso)	PG (% en peso)	Glicerina (% en peso)	Acetol+PG (% en peso)	Agua (% en peso)	Área del subproducto 10,77 / Área del patrón	Balace de masa total (% en peso)
	Purga de hidrógeno								
	Temp. del reactor: 240 °C								
	Temp. del baño de aceite: 232 °C								
	Presión: 0,91 bar (27 pulg. Hg) (vacío)								
<b>Esta serie resume el efecto de usar incluso un catalizador mucho más pequeño. Triplicar la concentración del catalizador (50 a 150 gramos) triplicó la conversión. En una primera aproximación, esta reacción es de orden cero.</b>									
	Total glicerina reaccionada: 369,11 g								
	Total productos: 360,52 g								
	Tiempo de reacción: 2,5 h								
<b>El balace de masa de glicerina entrada frente al producto formado es bastante bueno para este sistema.</b>									

ES 2 379 622 T3

(continuación)

**Tabla 6.** Resumen de resultados del reactor en fase gaseosa en reactor de lecho relleno.

RXN / Fecha	Condiciones	Muestra	Acetol (% en peso)	PG (% en peso)	Glicerina (% en peso)	Acetol+PG (% en peso)	Agua (% en peso)	Área del subproducto 10,77 / Área del patrón	Balace de masa total (% en peso)
G9	Relleno de catalizador (tamaño: 9-40 mallas)  <b>150 g—100 g usado 2, 50 g usado 1</b>	1	62,35	7,51	6,25	69,86	18,57	0,00	94,68
11/10/2005		2	64,28	5,03	7,24	69,31	18,89	000	95,44
		3	60,39	4,39	14,11	64,78	19,01	0,06	97,9
	Purga de hidrógeno								
	Temp. del reactor: 240 °C								
	Temp. del baño de aceite: 232 °C								
	Presión: 0,91 bar (27 pulg. Hg) (vacío)								
	glicerina								
	Total reaccionada: 754,79 g								
	Total productos: 750,40 g								
	Tiempo de reacción: 5 h								
<p><b>Esta serie ampliada muestra buen balance de masa de glicerina entrada frente a salida de producto. Ligera reducción en la conversión con el tiempo que se considera está dentro del error experimental.</b></p>									

(continuación)

**Tabla 6.** Resumen de resultados del reactor en fase gaseosa en reactor de lecho relleno.

RXN / Fecha	Condiciones	Muestra	Acetol (% en peso)	PG (% en peso)	Glicerina (% en peso)	Acetol+PG (% en peso)	Agua (% en peso)	Área del subproducto 10,77 / Área del patrón	Balace de masa total (% en peso)
G10	Acetol a PG con H2 Purga activa	una PLACA	CALIEN TE						
14/10/2005	Relleno de catalizador (tamaño: 9-40 mallas) 150 g								
	Presión: 0,91 bar (27 pulg. Hg) (vacío), válvula cerrada	1	53,4	22,53			5,42		81,35
	Presión: 0,68 bar (20 pulg. Hg) (vacío), válvula abierta para mantener la presión	2	42,16	11,09			37,38		90,63
	Presión: 0,68 bar (20 pulg. Hg) (vacío), más flujo de H2 para mantener la presión	3	33,57	14,29			43,94		91,8

#### Disposiciones de lecho relleno mejorado

5 **[0085]** Se observó que se produjo propilenglicol en el ejemplo ilustrativo G1 de la Tabla 6. Como la única fuente de hidrógeno para reaccionar con acetol (o glicerina) para formar propilenglicol era de otra molécula de acetol o glicerina se estableció la hipótesis de que la ausencia de hidrógeno libre en el sistema daba lugar a una neutralización del hidrógeno de la glicerina y que esta neutralización da lugar a subproductos no deseados y pérdida de producción.

10 **[0086]** Para salvar el problema de la neutralización del hidrógeno de la glicerina, se introdujo en el sistema una pequeña cantidad de hidrógeno. La Fig. 6 ilustra el equipo de proceso de reacción en lecho relleno preferido 600 con alimentación de hidrógeno 636 como una modificación al equipo de proceso de la Fig. 4. La alimentación de hidrógeno 636 se introdujo al evaporador 426 ya que este gas diluyente, además de ser útil para hidrogenar el acetol, también favorece la evaporación de la glicerina. Como la glicerina tiene una presión de vapor de solamente 0,15 bar a 230 °C, la sobrepresión de hidrógeno puede sumar a esta presión un incremento en la presión total pero esto es principalmente posible si la glicerina se evapora en presencia de un gas como el hidrógeno. El condensador 431 condensa el acetol y el propilenglicol del gas sin reaccionar. Aunque el gas sin reaccionar se puede purgar 434, se puede usar un bucle de reciclado 640 para volver a alimentar el evaporador 426, el reactor de lecho relleno 425, o el condensador 431 por disposición selectiva de las válvulas 642, 644, 646.

20 **[0087]** La reacción G2 de la Tabla 6 proporciona un ejemplo de los datos de conversión que ilustran el impacto beneficioso de una alimentación de hidrógeno (purga) 544 (véase la Fig. 5) como la alimentación de hidrógeno 636 de la Fig. 6 combinada con el suministro de glicerina en el reactor de lecho relleno 425. La presión era 0,13 bar, y la temperatura era 230 °C. Se observó una producción más alta de acetol y propilenglicol.

**[0088]** Las reacciones de deshidratación deseadas producen una molécula de agua por cada molécula de acetol (o de propilenglicol) que se forma. El agua presente en exceso de esto, indica exceso de deshidratación y menores

selectividades. La relación del contenido de agua real al teórico disminuyó de 2,3-3,6 a 1,07-1,17 como resultado de la presencia de hidrógeno durante la reacción de deshidratación. Además, un pico cromatográfico a 10,77 minutos es un subproducto. La relación del área de este pico a las fracciones másicas de acetol y propilenglicol deseados disminuyó de 0,76-0,9 a 0,47-0,63 como resultado de la presencia de hidrógeno durante la reacción de deshidratación.

**[0089]** Para confirmar que los resultados deseados eran consecuencia del hidrógeno en vez de cualquier diluyente en el sistema, se realizó el experimento G3 usando nitrógeno en vez de hidrógeno. La relación agua real a teórica aumentó a 1,51 con el nitrógeno. Además la relación del pico a 10,77 minutos aumentó a 1,56.

**[0090]** Ambos experimentos de dilución / purga con hidrógeno y nitrógeno fueron repetidos en el experimento G5 con resultados generalmente repetibles y validación del beneficio de usar hidrógeno como diluyente / purga durante la reacción de deshidratación que forma principalmente acetol como producto.

**[0091]** El proceso preferido usa un hidrógeno diluyente y reactivo 636 introducido al evaporador 426.

**[0092]** Lo siguiente es un resumen de los experimentos resumidos en la Tabla 6 y lo que indican los resultados:

- El experimento G1 proporciona la prueba del concepto de deshidratación a baja presión sobre un catalizador de lecho relleno.

- El experimento G2 demuestra que la presión parcial de hidrógeno reduce la formación de agua y da lugar a un mejor balance de masa - mejores rendimientos. Las conversiones parecen ser más altas.

- El experimento G3 demuestra que el nitrógeno no era tan bueno como el hidrógeno basándose en el mayor contenido en agua de la reacción con nitrógeno. El agua teórica es 1 parte de agua por cuatro partes de acetol (acetol + propilenglicol). El agua real para este experimento es considerablemente superior a la teórica. La relación del pico de subproducto (10,77 minutos) al producto deseado es más alta para esta serie de nitrógeno.

- El experimento G4 demuestra un planteamiento de mecanismo de alimentación continuo donde la alimentación se coloca sobre una placa caliente para evaporar la alimentación a medida que se introduce. El método proporciona mayor control experimental pero no dio lugar a nueva apreciación sobre la reacción.

- El experimento G5 proporciona una comparación repetida del uso de hidrógeno frente a nitrógeno. El hidrógeno proporcionó mayores rendimientos, más propilenglicol, menos agua adicional, y pocos picos parásitos. El motivo para incrementar el uso de hidrógeno fue el hecho de que la producción de PG debe capturar un hidrógeno de algún lugar, y que algún lugar solamente podría ser productos glicerina o acetol -conduce a la hipótesis de que la adición de hidrógeno incrementaría el rendimiento de productos deseados.

- El experimento G6 resume el efecto de usar un catalizador más pequeño. La conversión aumentó un 50%.

- El experimento G7 resume el efecto de usar un catalizador mucho más pequeño. Doblar la masa de catalizador dobló la conversión. En una primera aproximación, esta reacción es de orden cero.

- El experimento G8 resume el efecto de usar incluso un catalizador mucho más pequeño. Triplicar la masa de catalizador (50 a 150 gramos) triplicó la conversión. En una primera aproximación, esta reacción es de orden cero.

- El experimento G9 resume un buen balance de masa de glicerina con relación a los productos de la reacción.

- El experimento G10 repite la serie del balance de masa de G9 que ilustra un buen balance de masa de glicerina frente a la salida de producto. Una ligera reducción de la conversión con el tiempo se consideró que estaba dentro del error experimental.

**[0093]** Los experimentos validaron conversiones superiores al 95% para la conversión de glicerina a acetol. A conversiones de alrededor del 98%, aproximadamente estaban presentes 70% acetol y 9% de propilenglicol en el producto. El contacto continuado de ambos, hidrógeno y acetol, sobre el catalizador cobre cromita continuó incrementando los rendimientos a propilenglicol.

#### **Otras disposiciones de lecho relleno**

**[0094]** La Fig. 7 muestra un proceso para preparar propilenglicol a partir de la glicerina más preferido.

**[0095]** La Fig. 7 proporciona un diagrama de flujo de bloques del equipo de proceso 700 que incluye glicerina (o polihídrico) 704 y alimentaciones de hidrógeno 736. El hidrógeno se pone en contacto con la glicerina en un evaporador 726 que trabaja entre alrededor de 200 y 250 °C, lo que favorece la evaporación de la glicerina para formar un efluente del reactor en vapor 727. Un primer reactor de lecho relleno 725 convierte la glicerina en acetol con algo de formación de propilenglicol.

**[0096]** Si hay presencia de hidrógeno, el acetol reaccionará con hidrógeno para formar propilenglicol en el primer reactor de lecho relleno 725. Con presiones parciales de hidrógeno bajas, alrededor de 0,1 bar, se forma predominantemente acetol. A presiones de hidrógeno más altas, se forma más propilenglicol. La formación de

5 acetol está predominantemente limitada por la velocidad. La reacción de acetol a propilenglicol es rápida con relación a la reacción de la glicerina en acetol; sin embargo, la reacción acetol a propilenglicol está limitada por el equilibrio. Como la reacción de acetol a propilenglicol está limitada por el equilibrio, reciclar el acetol es útil para maximizar la producción de propilenglicol. Se puede usar la destilación para concentrar el acetol de la corriente de producto para reciclar al evaporador o a otros lugares antes del reactor.

[0097] Un método de hacer trabajar el proceso de la Fig. 7 es añadir hidrógeno adicional a la corriente 741 mediante lo cual se forma principalmente acetol en el primer reactor de lecho relleno 725 y se forma principalmente propilenglicol en el segundo reactor de lecho relleno 738.

10 [0098] La reacción de deshidratación en el primer reactor de lecho relleno 725 es altamente exotérmica. Por ejemplo, el calor de reacción incrementará la glicerina inicialmente a 200 °C a acetol a 414 °C con 100% de conversión y sin disolvente / diluyente. Las temperaturas más altas dan lugar a una pérdida de producción y a la generación de subproductos no deseados. El calor debe ser eliminado de forma continua o poco a poco de la mezcla de reacción para mantener temperaturas inferiores a 250 °C, preferiblemente inferiores a 230 °C, y más preferiblemente inferiores a 220 °C.

15 [0099] La mezcla es preferiblemente enfriada a aproximadamente 220 °C en un intercambiador de calor 740 antes de la hidrogenolisis 741 en el reactor de lecho relleno dos 738. El reactor dos 738 es preferiblemente un reactor de lecho relleno. El catalizador cobre cromita es efectivo en el reactor dos; no obstante, también se pueden usar otros catalizadores de hidrogenación tal como el catalizador níquel Raney. La reacción de hidrogenolisis también es altamente exotérmica.

20 Aunque son posibles altas conversiones para ambas reacciones de deshidratación y de hidrogenolisis, se usa un separador 745 para purificar más el producto 733.

25 Preferiblemente, el efluente del reactor 1 730 y el efluente del reactor 2 739 se reciclan 742/743 junto con las cabezas 747 del separador 745. Se usa un soplante 744 para vencer las caídas de presión para el reciclado. Si las cabezas del separador 747 son líquidas, se bombean en vez de comprimirse. Los corrientes de reciclado calientes 742/743 pueden tener temperaturas hasta 300 °C y reducir o eliminar la necesidad de añadir calor auxiliar al evaporador 726. Este intercambio de calor y evaporación de contacto directo es muy eficiente. Estas corrientes de reciclado cumplen la finalidad adicional de proporcionar capacidad calorífica adicional a los influentes al reactor 727/741, y esta capacidad calorífica adicional minimiza los incrementos de temperatura en los reactores. Minimizar los incrementos de temperatura maximiza los rendimientos de acetol y propilenglicol.

30 [0100] Los vapores reciclados 742/743/747 añaden presiones parciales adicionales de acetol, agua, y propilenglicol; combinadas, éstas pueden sumar de 0,2 a 1,2 bar de presión parcial. La corriente de reciclado 1042 tiene la ventaja de proporcionar calor al evaporador 1026, pero tiene el inconveniente de incrementar el tiempo de residencia del acetol que puede degradar el acetol. La corriente de reciclado tiene las ventajas asociadas con proporcionar calor al evaporador. La corriente de reciclado 1047 puede ser enriquecida en hidrógeno como reciclado, lo que es ventajoso para la reacción, pero no es ventajoso para proporcionar calor al evaporador. La presión total correspondiente en las operaciones del evaporador y de la unidad corriente abajo es alrededor de 0,3 a 1,5 bar. La presión preferida es alrededor de 1,1 bar tal que alrededor de 0,3 bar es nueva alimentación de glicerina e hidrógeno, alrededor de 0,4 bar es hidrógeno reciclado, y alrededor de 0,4 bar es vapor de agua reciclado -se prefieren intercambiadores de calor para recuperar el calor de los productos de reacción calientes en el evaporador y los vapores reciclados al evaporador.

35 [0101] Debido a la naturaleza exotérmica de ambas reacciones de deshidratación y de hidrogenolisis, el control de la temperatura tiene mucha importancia. Los medios preferidos para controlar la temperatura son usar agua e hidrógeno reciclados como diluyente en combinación con intercambiadores de calor entre un primer y un segundo reactor. Más de dos reactores es opcional. Además, el uso de adiciones frías de propilenglicol o agua en uno u otro reactor 1025/1038 o el intercambiador de calor entre los reactores 1040. Por ejemplo, se pueden usar adiciones frías de propilenglicol de la corriente de producto 1046 para mantener temperaturas inferiores a 250 °C en el sistema.

40 [0102] La Tabla 7 y la Fig. 8 muestran el efecto de la temperatura y la presión sobre la relación propilenglicol a acetol en el producto para una reacción con un tiempo de residencia ligeramente mayor que el necesario para que reaccione totalmente la glicerina. La Tabla 7 resume la relación propilenglicol a acetol donde se usó propilenglicol como alimentación (sin glicerina en el sistema). El hecho de que el propilenglicol reacciona para formar acetol valida totalmente que esta reacción está limitada por el equilibrio. El hecho de que el avance (glicerina como reactivo) y el retroceso (el propilenglicol es el reactivo) producen esencialmente las mismas proporciones de propilenglicol a temperaturas y presiones similares, indica que la reacción acetol a propilenglicol está predominantemente limitada por el equilibrio en vez de limitada por la velocidad.

55

**Tabla 7.** Efecto de la temperatura y la presión sobre la formación de propilenglicol a partir de la glicerina. \*

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [bar]	Acetol [% en peso]	PG [% en peso]	[Relación másica PG:Acetol]	Temperatura del reactor [K]	1000 / Temperatura [K]	Log [Relación másica PG:Acetol]
220	1	26,00	50,84	1,96	493	2,03	0,29
220	1	18,58	47,29	2,55	493	2,03	0,41
238	1	20,29	27,31	1,35	511	1,96	0,13
241	1	24,45	27,73	1,13	514	1,94	0,05
240	1	29,70	31,35	1,06	513	1,95	0,02
220	2	22,64	56,31	2,49	493	2,03	0,40
220	2	17,56	63,71	3,63	493	2,03	0,56
220	2	18,34	65,75	3,59	493	2,03	0,55
221	2	16,60	56,51	3,40	494	2,02	0,53
220	2	12,74	51,20	4,02	493	2,03	0,60
221	2	14,88	49,38	3,32	494	2,02	0,52
237	2	23,35	35,53	1,52	510	1,96	0,18
236	2	19,91	40,56	2,04	509	1,96	0,31
240	2	18,85	31,80	1,69	513	1,95	0,23
220	4	10,50	69,47	6,62	493	2,03	0,82
220	4	12,55	65,83	5,25	493	2,03	0,72
240	4	6,95	30,91	4,45	513	1,95	0,65
240	4	12,12	51,36	4,24	513	1,95	0,63

\*Para estas reacciones, la presión total está predominantemente compuesta por hidrógeno donde la relación molar de hidrógeno a alcoholes es alrededor de 13:1.

[0103] La Fig. 8 ilustra los datos de la Tabla 7 como dependencia de la presión de la reacción glicerina a propilenglicol, a temperaturas de 220 °C. y 240 °C.

5 **Tabla 8.** Efecto de la temperatura y la presión sobre la formación de acetol a partir de propilenglicol.\*

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [bar]	Acetol [% en peso]	PG [% en peso]	[Relación másica PG:Acetol]	Temperatura del reactor [K]	1000 / Temperatura [K]	Log [Relación másica PG:Acetol]
203	1	17,36	64,31	3,70	476,15	2,10	0,57
239	1	34,27	39,16	1,14	512,15	1,95	0,06
202	1	21,33	72,40	3,39	475,15	2,10	0,53
237	1	34,56	34,67	1,00	510,15	1,96	0,00
177	2	6,39	88,90	13,91	450,15	2,22	1,14
181	2	11,07	85,55	7,73	454,15	2,20	0,89

## ES 2 379 622 T3

(continuación)

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [bar]	Acetol [% en peso]	PG [% en peso]	[Relación másica PG:Acetol]	Temperatura del reactor [K]	1000 / Temperatura [K]	Log [Relación másica PG:Acetol]
184	2	11,06	87,84	7,94	457,15	2,19	0,90
181	2	11,6	87,06	7,51	454,15	2,20	0,88
182	2	11,03	89,24	8,09	455,15	2,20	0,91
183	2	10,15	92,22	9,09	456,15	2,19	0,96
207	2	15,58	75,00	4,81	480,15	2,08	0,68
220	2	18,19	63,25	3,48	493,15	2,03	0,54
216	2	17,25	61,20	3,55	489,15	2,04	0,55
237	2	35,1	36,08	1,03	510,15	1,96	0,01
240	2	23,61	43,64	1,85	513,15	1,95	0,27
242	2	21,77	36,54	1,68	515,15	1,94	0,22
204	4	10,35	80,10	7,74	477,15	2,10	0,89
239	4	21,91	58,34	2,66	512,15	1,95	0,43
197	4	5,8	94,01	16,21	470,15	2,13	1,21
242	4	11,29	34,45	3,05	515,15	1,94	0,48
242	4	20,96	52,45	2,50	515,15	1,94	0,40
241	4	9,15	41,65	4,55	514,15	1,94	0,66
240	4	13,02	59,51	4,57	513,15	1,95	0,66
240	4	13,63	55,59	4,08	513,15	1,95	0,61

\*Para estas reacciones, la presión total está predominantemente compuesta por hidrógeno donde la relación molar de hidrógeno a alcoholes es alrededor de 13:1.

5 **[0104]** Como la conversión de acetol a propilenglicol está limitada por el equilibrio, los tiempos de residencia de reacción que son más largos que lo que tarda en reaccionar la glicerina no son ventajosos para formar más propilenglicol. De hecho, a mayores tiempos de residencia, las concentraciones del producto se reducirán ya que el acetol y/o propilenglicol seguirán reaccionando para formar subproductos no deseados. Como indican los datos en las Tablas 7 y 8, presiones mayores (4 bar en vez de 1 bar) y temperaturas inferiores (220 °C en vez de 240 °C) tienden a favorecer la formación de propilenglicol. Estas tendencias son totalmente coherentes con la naturaleza exotérmica de la hidrogenación del acetol para formar propilenglicol y el hecho de que esta reacción de lugar a una reducción de los moles totales en el sistema (dos moles, uno de cada de hidrógeno y de acetol, reaccionan para formar un mol de propilenglicol).

15 **[0105]** La Tabla 9 resume los datos de conversión en un reactor de 15 pies cargado con 760 y 1160 gramos de gránulos de 3 X 3 mm de catalizador cobre cromo. Las reacciones se evaluaron con la glicerina evaporada a 230 °C. Controlando el vacío a la salida de la trampa fría (condensador), la presión del sistema se pudo hacer trabajar a 27, 19, y 8 pulgadas de mercurio en vacío (0,074, 0,34, y 0,71 bar de presión absoluta). Este incremento de presión hace que se incrementen la presión parcial y el exceso estequiométrico de hidrógeno.

**Tabla 9.** Resumen de resultados del reactor en fase gaseosa en 'cobra' (15 tubos de acero flexible, 0,5 pulgadas DI) reactor de lecho relleno.

Fecha	Condiciones	Muestra	Acetol (% en peso)	PG (% en peso)	Glicerina (% en peso)	Acetol+P G (% en peso)	Agua (% en peso)	Desconocido (% en peso)	Balance de masa total (% en peso)
G11	<b>Glicerina a PG directamente con purga de H2</b>								
22/10/2005	Relleno de catalizador (tamaño: 3*3 mm) <b>760 g</b>								
	Purga de hidrógeno Temp. del reactor: 240 °C								
	<b>Presión:</b> 0,91 bar (27 pulg. Hg) (vacío)	1	55,13	13,91	10,88	69,04	16,4		96,32
Incremento del flujo de H2	<b>Presión:</b> 0,64 bar (19 pulg. Hg) (vacío)	2	42,41	23,88	18,23	66,29		16,06	100,58
G12	<b>Glicerina a PG directamente con purga de H2</b>								
24/10/2005	Relleno de catalizador (tamaño: 3*3mm) <b>1160 g</b>								
	Purga de hidrógeno <b>Temp. del reactor: 240 °C</b>								

Fecha	Condiciones	Muestra	Acetol (% en peso)	PG (% en peso)	Glicerina (% en peso)	Acetol+P G (% en peso)	Agua (% en peso)	Desconocido (% en peso)	Balance de masa total (% en peso)
	<b>Presión:</b> 0,91 bar (27 pulg. Hg) (vacío)	1	46,88	6,44	0	53,32	23,91	24,7	77,23
Incremento del flujo de H2	<b>Presión:</b> 0,64 bar (19 pulg. Hg) (vacío)	2	40,44	17,19	0	57,63	22,3	16,6	79,93
Incremento del flujo de H2	<b>Presión:</b> 0,27 bar (8 pulg. Hg) (vacío)	3	36,63	37,1	0	73,73	18,18	9,3	91,91
G13	<b>Glicerina a PG directamente con purga de H2</b>								



ES 2 379 622 T3

26/10/2005 <b>Cobra</b>	Relleno de catalizador (tamaño: 3*3 mm) <b>1160 g</b> Purga de hidrógeno <b>Temp. del reactor: 230 °C</b>								
Incremento del flujo de H2	Presión: 0,91 bar (27 pulg. Hg) (vacío)	1	58,56	5,58	0	64,14		64,14	excluida el agua
	Presión: 0,64 bar (19 pulg. Hg) (vacío)	2	44,94	25,07	0	70,01		70,01	excluida el agua
Incremento del flujo de H2	Presión: 0,27 bar (8 pulg. Hg) (vacío)	3	32,33	38,71	0	71,04		71,04	excluida el agua

Fecha	Condiciones	Muestra	Acetol (% en peso)	PG (% en peso)	Glicerina (% en peso)	Acetol+P G (% en peso)	Agua (% en peso)	Desconocido (% en peso)	Balace de masa total (% en peso)
-------	-------------	---------	--------------------	----------------	-----------------------	------------------------	------------------	-------------------------	----------------------------------

G14 **Glicerina a PG directamente con purga de H2**

25/10/2005 <b>Cobra</b>	Relleno de catalizador (tamaño: 3*3 mm) <b>1160 g</b> Purga de hidrógeno <b>Temp. del reactor: 220 °C</b>								
	Presión: 0,91 bar (27 pulg. Hg) (vacío)	n	n	n	n	n	n	n	
Incremento del flujo de H2	presión: 0,64 bar (19 pulg. Hg) (vacío)	1	44-58	29,9	0	74,48	19,71		94,19
Incremento del flujo de H2	Presión: 0,27 bar (8 pulg. Hg) (vacío)	2	32,14	53,37	0	85,51	15,92		101,43

G15 **Glicerina a PG directamente con purga de H2**

26/10/2005  
**Cobra**  
Relleno de catalizador (tamaño: 3\*3 mm) **1160 g**

ES 2 379 622 T3

(continuación)

**Tabla 9.** Resumen de resultados del reactor en fase gaseosa en "cobra" (15 tubos de acero flexible, 0,5 pulgadas DI) reactor de lecho relleno.

Fecha	Condiciones	Muestra	Acetol (% en peso)	PG (% en peso)	Glicerina (% en peso)	Acetol+P G (% en peso)	Agua (% en peso)	Desconocido (% en peso)	Balance de masa total (% en peso)
	<b>Purga de hidrógeno</b>								
	<b>Temp. del reactor: 210 °C</b>								
	Presión: 0,91 bar (27 en Hg) (vacío)	1	58,91	10,18	3,26	69,09			72,35 excluida el agua
Incremento del flujo de H2	Presión: 0,64 bar (19 pulg. Hg) (vacío)	2	44,2	28,92	4,3	73,12			77,42 excluida el agua
Incremento del flujo de H2	Presión: 0,27 bar (8 pulg. Hg) (vacío)	3	32,56	41,33	8,39	73,89			82,28 excluida el agua
G16	<b>Glicerina a PG directamente con purga de H2</b>								
26/10/2005	<b>Relleno de catalizador (tamaño: 3*3 mm) 1160 g</b>								
<b>Cobra</b>	<b>Purga de hidrógeno</b>								
	<b>Temp. del reactor: 200 °C</b>								
	Presión: 0,91 bar (27 pulg. Hg) (vacío)	1	56,13	3,53	2,11	59,66			61,77 excluida el agua
Incremento del flujo de H2	Presión: 0,64 bar (19 pulg. Hg) (vacío)	2	38,42	31,13	3,78	69,55			73,33 excluida el agua

## ES 2 379 622 T3

(continuación)

**Tabla 9.** Resumen de resultados del reactor en fase gaseosa en "cobra" (15 tubos de acero flexible, 0,5 pulgadas DI) reactor de lecho relleno.

Fecha	Condiciones	Muestr a	Acetol (% en peso)	PG (% en peso)	Glicerina (% en peso)	Acetol+P (% en peso)	Agua (% en peso)	Descono cido (% en peso)	Balance de masa total (% en peso)
Incremento del flujo de H2	Presión 0,27 bar (8 pulg. Hg) (vacío)	3	28,54	41,8	9,93	70,34			80,27 excluida el agua

5 **[0106]** Como se ve por los datos G11 a G16, en todos los casos el incremento de la presión del hidrógeno dio lugar a un mejor cierre del balance de masa (mayor selectividad) y conversiones más altas de acetol a propilenglicol. A 240 °C, la selectividad para acetol / propilenglicol fue menor que a 220 °C —a esta temperatura más alta había más picos "parásitos" en el cromatograma indicando que el producto se perdía en productos secundarios no deseados. La selectividad aumentó tan progresivamente como descendió la temperatura de 240 °C (G12) a 230 °C (G13) a 220 °C (G14). A 210 °C (G15) y 200 °C (G16), la conversión de glicerina fue inferior al 100%. La temperatura óptima está próxima a 220 °C.

10 **[0107]** La operación preferida del evaporador es a una temperatura próxima a 230 °C, y el contacto de la glicerina con los gases es tal que la glicerina alcanza una presión parcial de alrededor de 0,15 bar. Una adición estequiométrica preferida de alimentación de hidrógeno 1036 aportará una presión parcial adicional de alrededor de 0,15 bar o más de hidrógeno.

15 **[0108]** Es posible hacer trabajar un sistema de dos reactores de forma tal que se forme predominantemente acetol en el primer reactor y el acetol se convierta predominantemente a propilenglicol en el segundo reactor. El primer reactor podría ser un reactor de destilación reactiva hecho trabajar a menores presiones o podría ser un reactor de lecho relleno hecho trabajar a menores presiones. Hay poca ventaja en usar presiones mayores en el primer reactor si el objetivo es formar acetol; el acetol se produce, preferiblemente, a partir de un proceso hecho trabajar a una presión inferior a 5 bar.

20 **[0109]** La ventaja de usar un reactor donde el acetol es un líquido para convertir acetol a propilenglicol es que el producto líquido se puede retirar selectivamente (en vez del hidrógeno) del ambiente de reacción. Esto puede reducir los costes de separación y los costes de reciclar el hidrógeno. Una ventaja adicional es que las presiones altas y las temperaturas inferiores (menos de 220 °C) pueden prácticamente salvar las limitaciones del equilibrio de hidrogenación acetol a propilenglicol. La ventaja de usar un reactor de lecho relleno en fase gaseosa es que se requieren presiones inferiores. Una ventaja adicional de usar un reactor de lecho relleno en fase gaseosa es que la formación de subproductos tiende a ser favorecida en fases líquidas —especialmente la formación de alquitrán.

30 **[0110]** Como alternativa al sistema de dos reactores, es posible formar propilenglicol en un único reactor haciendo trabajar este reactor con suficiente hidrógeno presente. Las Tablas 7 y 8 ilustran cómo son suficientes de 1 a 4 bar de presión de hidrógeno para alta selectividad. Los datos extrapolan claramente una favorable formación de acetol a presiones de hidrógeno inferiores (correspondientes a menores presiones parciales de hidrógeno) y favorable formación de propilenglicol a presiones mayores (correspondientes a altas presiones parciales de hidrógeno).

35 **[0111]** De forma alternativa, es posible usar un sistema de dos reactores donde el primer reactor trabaja para favorecer la conversión de la glicerina predominantemente a propilenglicol y el segundo reactor trabaja a temperaturas inferiores que generan equilibrio favorable para la ulterior conversión del acetol a propilenglicol. Aquí, el primer reactor preferiblemente tiene temperaturas de reacción superiores a 200 °C y el segundo reactor preferiblemente tiene temperaturas inferiores a 220 °C. Preferiblemente la concentración de glicerina que entra al segundo reactor es menos de la mitad de la concentración de glicerina que entra al primer paso de reacción. Más preferiblemente, el primer paso de reacción tiene temperaturas de reacción superiores a 210 °C y el segundo paso de reacción tiene temperaturas inferiores a 210 °C.

40 **[0112]** Para reacciones en fase gaseosa hechas trabajar a presiones moderadas es importante evitar la formación de líquidos. Los líquidos presentan mayores tasas de formación de subproductos. A una presión determinada, hay una temperatura mínima por debajo de la cual se forman líquidos. Esta temperatura es función de la composición. El componente menos volátil es la glicerina, y así, mayores concentraciones de glicerina necesitan trabajar a mayores temperaturas, por consiguiente, en un sistema de dos reactores el primer reactor trabaja a una temperatura superior porque el primer reactor tiene la concentración de glicerina más alta.

45 **[0113]** La presión parcial de glicerina es el parámetro esencial a seguir y controlar para evitar la formación de líquidos en el reactor de lecho relleno en fase gaseosa. La presión parcial de glicerina se debe mantener por debajo de la presión parcial del punto de rocío de la glicerina. La presión parcial del punto de rocío de la glicerina se define como la presión parcial de la glicerina por debajo de la cual la glicerina no forma rocío y a la que se forma un rocío que contiene glicerina —esta definición implica que las relaciones sin glicerina de todos los demás componentes en

el sistema permanecen constantes y la temperatura es constante ya que la presión parcial de glicerina se incrementa hasta que se forma el rocío. Definida de esta manera, la presión parcial del punto de rocío de la glicerina es una propiedad de estado que es función de la temperatura y la concentración sin glicerina de los demás componentes en el gas.

5 **[0114]** El proceso preferido de esta disposición tiene una presión parcial de glicerina menor que la presión parcial del punto de rocío de la glicerina en la mezcla de reacción y mayor que un cuarto de la presión parcial del punto de rocío en la mezcla de reacción. Más preferiblemente, la presión parcial de glicerina es mayor que la mitad de la presión parcial del punto de rocío en la mezcla de reacción. La temperatura de reacción es preferiblemente inferior a 230 °C porque a mayores temperaturas se favorece la formación de subproductos. Cuando la temperatura se hace muy baja (tal como 180 °C), la presión del punto de rocío de la glicerina se hace tan baja que la producción del reactor puede llegar a ser demasiado baja para ser económicamente viable. También, a temperaturas inferiores la deshidratación de la glicerina se hace más lenta, lo que da lugar a mayores tamaños del reactor.

15 **[0115]** La presión parcial de la glicerina es aproximadamente la fracción molar de glicerina en la fase gaseosa por la presión total. Además, para glicerina relativamente pura en un gas que entra al reactor, el rocío formado a la presión parcial del punto de rocío de la glicerina es glicerina relativamente pura. Por consiguiente en el punto de rocío, para una buena aproximación,  $y^{\text{Rocío}}_{\text{Glic.}} P = P^{\text{Sat}}_{\text{Glic.}}$  donde  $y^{\text{Rocío}}_{\text{Glic.}}$  es la fracción molar en el punto de rocío de la glicerina en la fase gaseosa, P es la presión total, y  $P = P^{\text{Sat}}_{\text{Glic.}}$  es la presión de saturación de la glicerina pura a la temperatura del sistema. La fracción molar en el punto de rocío de la glicerina es el máximo que se puede mantener en la fase gaseosa. La Tabla 10 resume las fracciones molares en el punto de rocío a 1, 10, y 100 bar de presión total.

**Tabla 10.** Fracciones molares máximas de glicerina en el sistema a la temperatura indicada por encima de las cuales se formarán líquidos en el sistema.

T ( °C)	Presión de vapor de la glicerina (bar)	$y_{\text{Glic.}}^{\text{máxima}}$ (Punto de rocío) a 1 bar	$y_{\text{Glic.}}^{\text{máxima}}$ (Punto de rocío) a 10 bar	$y_{\text{Glic.}}^{\text{máxima}}$ (Punto de rocío) a 100 bar
150	0,007	0,007	0,0007	0,00007
180	0,025	0,025	0,0025	0,00025
200	0,058	0,058	0,0058	0,00058
220	0,126	0,126	0,0126	0,00126
250	0,345	0,345	0,0345	0,00345

25 **[0116]** Si la alimentación del reactor de un reactor en fase gaseosa está compuesta, principalmente, de hidrógeno y glicerina, a presiones mayores y temperaturas inferiores, necesitan retirarse cantidades extremadamente grandes de hidrógeno del producto. Si este hidrógeno no se ha de perder, necesita ser reciclado. Este reciclado puede ser muy costoso. Fracciones molares razonablemente mayores a mayores temperaturas son problemáticas porque se forman rápidamente subproductos a temperaturas superiores a aproximadamente 230 °C. Un análisis del sistema revela las condiciones preferidas para la reacción de la glicerina en fase gaseosa. La optimización equilibra 30 temperaturas altas frente a bajas para conseguir altas velocidades de reacción (temperaturas superiores) sin elevada formación de subproductos (menor temperatura). La optimización también iguala un equilibrio más favorable y reducida formación de subproductos (mayor presión) con mantener concentraciones razonablemente altas de glicerina en la alimentación (menor presión).

35 **[0117]** Es posible hacer trabajar reactores en fase gaseosa a concentraciones de glicerina muy bajas con el resto predominantemente hidrógeno; sin embargo, un inconveniente de este planteamiento es que el hidrógeno arrastra rápidamente la glicerina a través del reactor de lecho relleno dando lugar a una baja productividad del catalizador y altos costes de catalizador. La Fig. 9 y la Tabla 11 resumen el efecto de la relación molar de hidrógeno a glicerina sobre la productividad del catalizador (medida en gramos de propilenglicol producidos por hora por gramo de catalizador en el reactor de lecho relleno). La máxima productividad del catalizador es a una fracción molar de 40 glicerina justo inferior a la fracción molar en el punto de rocío de la glicerina. Las concentraciones de glicerina preferidas anteriormente indicadas expresadas en función de presión parcial especifican indirectamente las relaciones molares preferidas -la especificación de la presión parcial es independiente de la presión total del sistema. Todos los datos son una presión total de 1 a 4 bar con la mayoría de los datos a una presión de 2 bar.

**Tabla 11.** Efecto del H<sub>2</sub>: Relación molar de glicerina sobre la productividad del catalizador para la reacción glicerina a propilenglicol.

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [bar]	Caudal de hidrógeno [L/min]	Caudal de glicerina [g/h]	H <sub>2</sub> :Glic [mol: mol]	Caudal de producto [g/h]	PG [% en peso]	Productividad del catalizador [g PG / g cat]
220	1	16,7	500,0	8,83	473,88	50,84	0,37
220	1	22,1	90,0	70,98	70,20	47,29	0,05
220	2	36,2	226,2	42,26	195,43	56,31	0,17
220	2	24,7	90,0	192,17	28,74	63,71	0,03
220	2	24,7	90,0	106,82	51,92	65,75	0,05
221	2	5,0	201,6	7,02	185,00	56,51	0,16
220	2	5,0	127,2	12,14	99,96	51,20	0,08
221	2	5,0	127,2	12,40	97,68	49,38	0,07
220	4	29,9	226,2	26,72	258,84	69,47	0,28
220	4	22,1	500,0	13,70	386,76	65,83	0,39
238	1	2,5	99,5	8,78	71,56	27,31	0,03
241	1	2,5	99,5	6,58	99,90	27,73	0,04
240	1	5,0	198,0	6,83	191,23	31,35	0,09
237	2	5,0	198,0	9,91	125,00	35,53	0,07
236	2	5,0	198,0	9,79	126,80	-10,56	0,08
240	2	5,0	198,0	7,52	170,80	31,80	0,08
240	4	5,0	198,0	12,70	95,23	30,91	0,05
240	4	10,0	390,6	7,63	336,24	51,36	0,27

5 **[0118]** Es posible (no forma parte de la invención) hacer trabajar la reacción en fase gaseosa a presiones mayores con elevada selectividad asegurando que la presión parcial de glicerina no supere la presión parcial del punto de rocío de la glicerina. La ventaja de este planteamiento es usar altas presiones de hidrógeno para desplazar el equilibrio de acetol a propilenglicol y posiblemente reducir la necesidad de algunas operaciones unitarias de purificación del producto y, posiblemente, eliminar la necesidad de reciclar el acetol. Aquí, un proceso para convertir glicerina a un producto con elevada selectividad para el propilenglicol y baja selectividad para el etilenglicol preferiblemente incluye a reacción por: poner en contacto una mezcla de reacción en fase gaseosa que no contiene líquido y que contiene una presión parcial de glicerina entre 0,01 y 0,5 bar de glicerina y una presión total entre 25 y 10 500 bar con un catalizador heterogéneo a una temperatura entre 150 °C y 280 °C durante un intervalo de tiempo de reacción entre 0,01 a 60 segundos. El catalizador sólido preferiblemente contiene un elemento de los subgrupos del Grupo I, Grupo VI, y/o Grupo VIII de la Tabla Periódica. Preferiblemente, la presión parcial de glicerina es inferior a 15 la presión parcial del punto de rocío de la glicerina en la mezcla de reacción y superior a un cuarto de la presión parcial del punto de rocío en la mezcla de reacción. Más preferiblemente, el proceso de la reivindicación 72 donde la presión parcial de glicerina es mayor que la mitad la presión parcial del punto de rocío en la mezcla de reacción.

20 **[0119]** Se puede usar un reactor en fase gaseosa para producir acetol donde presiones más allá de 1 bar presentan poca ventaja -presiones inferiores a un bar pueden presentar un peligro si entra aire en el sistema. Aquí, un proceso para convertir glicerina a un producto con elevada selectividad para una mezcla de acetol y propilenglicol y baja selectividad para el etilenglicol preferiblemente incluye a reacción que comprende: poner en contacto una mezcla de reacción en fase gaseosa que no contiene líquido y que contiene una presión parcial de glicerina entre 0,01 y 0,5 25 bar de glicerina y una presión parcial de hidrógeno entre 0,01 y 5 bar de hidrógeno con un catalizador heterogéneo a una temperatura entre 150 °C y 280 °C durante un intervalo de tiempo de reacción entre 0,01 a 60 segundos. El catalizador sólido preferiblemente contiene un elemento de los subgrupos del Grupo I, Grupo VI, y/o Grupo VIII. Preferiblemente, la presión parcial de glicerina es inferior a la presión parcial del punto de rocío de la glicerina en la

mezcla de reacción y superior a un cuarto de la presión parcial del punto de rocío en la mezcla de reacción. Más preferiblemente, el proceso de la reivindicación 72 donde la presión parcial de glicerina es superior a la mitad la presión parcial del punto de rocío en la mezcla de reacción. La ligera cantidad de hidrógeno en el sistema reduce la formación de subproductos.

5 [0120] A 220 °C y 1 a 2 bar de presión, la carga de catalizador más preferida en el reactor es alrededor de 4 gramos de catalizador por gramo de propilenglicol producido por hora (una *relación* 4:1). Se prefieren relaciones de 1:0,4 a 1:0,05. Mayores cargas de catalizador a las presiones parciales de glicerina preferidas indicadas anteriormente pueden dar lugar a excesiva pérdida de producto a subproductos.

**Uso de neutralización básica en el proceso de acabado**

10 [0121] Los subproductos de reacción de la reacción en fase gaseosa incluyen múltiples ésteres de propilenglicol y etilenglicol. El etilenglicol se observa a veces en concentraciones inferiores al 2%. Un método de purificar los productos de la reacción es volver a convertir los ésteres a propilenglicol y etilenglicol (junto con el ácido correspondiente) usando una base (la reacción es efectiva a temperatura ambiente así como a temperaturas superiores a la temperatura ambiente). Después de esta reacción de hidrólisis, los glicoles se pueden evaporar /  
15 destilar de la sal formada en la reacción de la base con el ácido del éster. Los glicoles pueden ser purificados luego por destilación.

[0122] Aquí, el proceso de purificación del producto preferido incluye los pasos de: añadir una base a dicho producto propilenglicol para conseguir un pH superior a 8,0 y destilar el propilenglicol del producto que tiene un pH superior a 8,0. La base es preferiblemente seleccionada del grupo que incluye hidróxido sódico, hidróxido potásico,  
20 y óxido cálcico.

**Diseño del reactor de lecho relleno**

[0123] El control de la temperatura tiene mucha importancia para maximizar la selectividad de la reacción a acetol y/o propilenglicol. Se pueden usar con efectividad reactores y métodos conocidos en la técnica, que incluyen pero no están limitados a, reactores de lecho fluidizado y reactores de lecho relleno. El reactor preferido es un novedoso reactor para uso con reacciones muy exotérmicas que incluye un cuerpo exterior conteniendo tubos en U con una orientación tal que el extremo de la U de los tubos en U mira hacia arriba, teniendo dicho cuerpo un cabezal desmontable superior donde se carga el catalizador entre el cuerpo y los tubos desde arriba desmontando el cabezal superior. Se puede colocar un relleno inerte en la parte más baja del espacio entre el cuerpo y los tubos en U a una profundidad entre 5,06 cm y 60,72 cm (2 y 24 pulgadas).  
25

30 [0124] La recomendación de diseño es usar un tamaño y carga de reactor de 4 lb de catalizador por cada lb/h de producción de PG. Se prevé que al menos 2000 lb de propilenglicol (PG) se espera que se produzcan por libra de catalizador. La Tabla 12 resume las cargas de catalizador basadas en la capacidad prevista. En este punto y en lo que sigue, 1 lb es igual a 454 g, y 1 pie es igual a 30,48 cm.

Tabla 12. Resumen de las recomendaciones de carga del catalizador.

Base	Catalizador	Comentario
60 M lb PG/año	30.000 lb de catalizador	Carga total {0,25 lb PG/ [lb cat X h]}
100 M lb PG/año	50.000 lb de catalizador	Carga total
"	25.000 lb / reactor	Carga inicial por Reactor, 75% lleno
"	33.000 lb / reactor	Carga por Reactor, 100% lleno
Capacidad alternativa	100.000 lb de catalizador	Carga de catalizador si todos los 3 reactores están llenos

35 [0125] Una carga de catalizador inicial total de 30.000 lb (supone 0,25 lb PG /[lb de cat. X h]) (4 lb de catalizador por lb/h de producción de PG) puede ser apropiada si la capacidad inicial tiene como objetivo 60 millones de lb al año.

40 [0126] Un diseño usa tres reactores dispuestos para trabajar en serie con cada reactor capaz de mantener 33.000 lb de catalizador cuando está lleno y con la intención de que sólo trabajen dos en serie a la vez. Inicialmente, cada reactor estaría lleno al 75% y se añadiría catalizador a medida que se desactivara la carga inicial -se añadirá catalizador hasta que el reactor esté lleno de catalizador. Cuando la actividad del catalizador es demasiado baja para satisfacer la capacidad de producción, el primer reactor de la serie se pondrá fuera de servicio y el reactor de reserva se colocará como segundo reactor en serie con una carga inicial de catalizador de 50-75%. Se debe usar material inerte en el primer reactor para la puesta en marcha inicial. Después de esta puesta en marcha, no debe ser necesario material inerte en ninguno de los reactores porque el catalizador estará suficientemente desactivado  
45

en el segundo reactor durante el tiempo que estuvo colocado el primero de la serie. Esto es con la excepción de que el relleno inerte siempre se ha de colocar en las 6 pulgadas inferiores del reactor ya que es en este lugar donde se pueden encontrar zonas muertas con relación al flujo.

5 **[0127]** La recomendación de diseño de los reactores es para el uso de reactores intercambiadores de calor de tubos que tienen interiores de tubos en U. Los reactores deben estar configurados con el extremo en U del tubo hacia arriba y un cabezal con brida / desmontable sobre este lado de tubo en U hacia arriba. El catalizador se ha de cargar desde arriba tomando precauciones para garantizar que el nivel de catalizador es uniforme en todos los espacios entre los tubos en U. Se puede añadir más catalizador al reactor (añadido a la parte superior del lecho de catalizador) a medida que progresa la reacción. Se recomienda un flujo ascendente. El relleno está en el lado del cuerpo (no en el lado de los tubos).

10 **[0128]** La carga de catalizador deseada para proporcionar una capacidad final de 100 millones de lb/año de producción de PG se resume en la Tabla 13 y se puede satisfacer con 3, 6, o 9 reactores con los tamaños y configuraciones indicados.

15 **Tabla 13.** Resumen de opciones de configuración de reactor para satisfacer la capacidad de catalizador. Supone tubos de 3/4 de pulgada con separación pared a pared de 1 pulgada en configuración triangular.

Nº de reactores	Longitud del cuerpo (pies)	Diámetro del cuerpo (pies)	Descripción
3	12'	7,5	3 en serie
3	16'	6,5	3 en serie
6	12'	5,3	Dos grupos de 3 en serie
6	16'	4,6	Dos grupos de 3 en serie
9	12'	4,3	Tres grupos de 3 en serie
9	16'	3,8	Tres grupos de 3 en serie

20 **[0129]** Usando estas especificaciones para los reactores y un diseño destinado a usar 2 de los 3 reactores en serie, la relación de productividad de diseño es 0,25 [lb PG / lb de cat.h]), pero el sistema es capaz de producir conversiones "peor caso" de 0,125 [lb PG / lb de cat.h]). Esto debe ser un factor de seguridad amplio para garantizar la capacidad de diseño.

**Dimensionado del reactor**

25 **[0130]** La densidad del catalizador es 111 lb / pie<sup>3</sup> (existe algún error debido a la naturaleza no seca de los catalizadores, todas las masas suponen que los líquidos libres se eliminan pero las superficies del catalizador están húmedas). Esto se traduce en 33.300 lb / 111 lb/pie<sup>3</sup>, o 300 pies cúbicos de volumen vacío por reactor. En el diseño de intercambiadores de tubos con tubos de 3/4" de DE con una separación triangular de 1" (de pared a pared), el volumen vacío se estima que es el 83%. Suponiendo una ligera falta de eficiencia en el relleno, está garantizado un volumen vacío del 75% (volumen del cuerpo disponible para el relleno, no ocupado por tubos). Por consiguiente, el volumen del cuerpo (sin incluir cabezales) debe ser 400 pies cúbicos.

30 **[0131]** Una superficie de 400 pies cúbicos divididos por 12 pies de largo (longitud del intercambiador de calor) se traduce en superficies transversales vacías de 33,3 pies<sup>2</sup> (400/12) o superficies de la sección transversal del cuerpo (75% de volumen vacío) de 44,4 pies<sup>2</sup>. Esto se traduce en un cuerpo de 7,5 pies de DI. La superficie en pulgadas es 6400 pulg<sup>2</sup>. Aquí y en lo que sigue, 1 pulg es igual a 2,53 cm, y 1 pulg<sup>2</sup> es igual a 6,4 cm<sup>2</sup>. En el supuesto de un tubo por cada 1,33 pulg<sup>2</sup>, cada intercambiador de calor tendría 4828 tubos de 3/4" de DE (o 2414 tubos en U). Los resultados de estos cálculos se resumen en la Tabla 12.

35 **Datos sobre la carga de catalizador**

40 **[0132]** La Figura 10 muestra los resultados de dicho reactor modelizado por el software COBRA. Para el reactor multitubular, la productividad del catalizador es aproximadamente 625 gramos de PG/h dividido por 3,6 kg de catalizador (o 0,174 [lb PG / lb cat.h]). Comparando los resultados de un reactor multitubular COBRA, se concluye que el rendimiento en el reactor multitubular actual está limitado por el evaporador y no por la cantidad de catalizador. Además, se espera que reciclar el acetol incremente la productividad del catalizador hasta un 50%. Por estas razones, la carga de catalizador recomendada es 0,25 [lb PG / lb cat.h] (4 lb de catalizador por 1 [lb/h] de producción de PG) en vez de 0,174 [lb PG / lb cat.h].

**[0133]** La masa de la carga de catalizador se calcula tomando la producción horaria de PG y multiplicando este número por 4 h. Las horas de trabajo al año se supone que son 360 X 24 = 8640 horas / año o una capacidad de

planta de 11.574 lb / h. Esto se traduce en una carga de catalizador de 46.300 lb para una instalación de 100 millones de lb/año (11.574 X 4).

5 **[0134]** Un tipo de diseño es para tres reactores en serie con cada reactor capaz de mantener 33.000 lb de catalizador cuando está lleno. La intención es que sólo trabajen dos en serie a la vez. Inicialmente, cada reactor estaría lleno al 75% y se añadiría catalizador a medida que se desactivase la carga inicial. La Tabla 13 resume seis formas diferentes para conseguir esta capacidad.

#### Comentarios sobre la carga lateral del cuerpo

10 **[0135]** Es posible la carga lateral del cuerpo del reactor porque el acceso desde arriba (lado de la U) permite que la carga fácil del catalizador en el reactor permite que el relleno inerte sea colocado estratégicamente en el reactor. Como se muestra en la Fig. 11A, un reactor de cuerpo lateral 1100 tiene una tubuladura de alimentación o entrada 1102, que dentro de los límites del reactor 1100 está en comunicación fluida con la lumbrera de salida o extracción 1104. El reactor 1100 se utiliza para llevar a cabo las reacciones descritas anteriormente. Como se muestra en la Fig. 11B, el reactor 1100 tiene un cuerpo exterior 1105 que se puede llenar con uno o más tubos en U 1106 para usar como intercambiadores de calor dentro de una camisa 1108. Una parte superior 1110 (véase la Fig. 11 A) se puede desmontar para permitir el acceso superior a la camisa y al núcleo interior del reactor. Como se muestra en la Fig. 11C, el núcleo interior del reactor 1112 se puede llenar con material que incluye un lecho de relleno suplementario 1114 bajo un catalizador 1116, como se describe anteriormente. Las ventajas de esta configuración sobre una carga por tubo lateral son las siguientes:

- Se consigue una reducción del tamaño del reactor hasta 5 veces.
- 20 • Los problemas potenciales de derivación y producción de puntos calientes que se pueden producir en los reactores tubulares se eliminan totalmente.
- La caída de presión es considerablemente menor.
- Llenar el catalizador en los tubos es considerablemente más fácil. Básicamente se cargan 2-6 cuerpos con catalizador frente a 50.000 tubos (5 veces el volumen).

#### 25 **Ejemplo 4 - Validación del reactor a escala piloto (invención).**

**[0136]** La validación del reactor a escala piloto del planteamiento "lateral del cuerpo" para rellenar el catalizador fue satisfactoria y se considera totalmente escalable. Este reactor piloto tenía un DI de 2" con tres tubos de 0,5" de DE por los que circulaba aceite para enfriar el reactor. Varios aspectos operativos validados en la serie de producción piloto incluyen lo siguiente:

- 30 • Las temperaturas se pueden controlar (se usó un 25% de carga inerte, puede ser o no necesaria) con distancias hasta 1 pulgada de la pared del tubo a las partículas de catalizador más alejadas. Las conversiones fueron buenas y los perfiles de producto coherentes con series anteriores.
- El sistema puede trabajar con caídas de presión adecuadamente bajas.

35 **[0137]** Un problema que apareció fue que algo (~5%) de vapores de glicerina eludieron los catalizadores y aparecieron en la corriente de producto en condiciones que anteriormente presentaron menos del 0,2% de glicerina en el producto. La derivación se cree debida a la poca profundidad del relleno del lecho del reactor –un relleno de 3,75 pies de catalizador (5 pies de catalizador más el inerte) en comparación con 16 o 24 pies de catalizador (longitud axial del relleno) en los reactores cobra. En una instalación comercial, la profundidad puede ser 18 a 24 pies, y así, este problema de derivación debe estar resuelto.

40 **[0138]** La Fig. 12 muestra una sección transversal axial y radial del reactor piloto 1200. La transmisión de calor en este reactor es sobre las mismas dimensiones que el intercambio de calor en los reactores especificados anteriormente. El reactor 1200 es totalmente escalable simplemente incrementando el diámetro del cuerpo aunque manteniendo igual la separación de los tubos de intercambio de calor llenos de aceite, 1204, 1206, 1208. La superficie del cuerpo 1210 estaba aislada contra las pérdidas de calor. La entrada de alimentación del reactor 1212 y la salida de alimentación del reactor 1214 están en comunicación fluida a través de una cámara rellena de catalizador 1214.

**[0139]** Los siguientes tres reactores piloto han sido demostrados en el laboratorio con los dos primeros teniendo cargas por los tubos y el último teniendo carga por el cuerpo:

- Piloto de 16' usando tubo de 3/4" de DE: carga de catalizador 1500 g.
- 50 • Piloto de 10' usando tubo de 1" de DE: carga de catalizador 2280 g.
- Piloto de 5' usando cuerpo de de 2,0" de DI y 3 tubos: carga de catalizador 3600 g.

**[0140]** Incluso a escala piloto, la carga por el lateral del cuerpo fue mucho más fácil para trabajar y el reactor tuvo una caída de presión mucho menor.



Tabla 14. Resultados a escala piloto

Caudal de glicerina (L/h)	Reactor tubular nº 1 (3/4" de DE; 16 pies de longitud)		Reactor tubular nº 2 (1" de DE; 10 pies de longitud)		Reactor refrigerado por tubos (2" de DI; 5 pies de longitud)	
	Color	Glicerina sin convertir (%)	Color	Glicerina sin convertir (%)	Color	Glicerina sin convertir (%)
0,3	transparente	0	-		-	
0,5	transparente	0	-	-	-	-
0,75	transparente	0	transparente	0	transparente	(no incluido)
0,8	Muy ligeramente amarilla	1	transparente	0	transparente	-3
1	Amarillo claro	5	Muy ligeramente amarilla	(no incluido)	transparente	-8
1,3	Amarillo	8	Amarillo claro	(no incluido)	transparente	-14

5 **[0141]** Una caída de presión preferida de la salida del compresor a la entrada del compresor es 14,7 psi. El sistema a escala piloto ha trabajado durante varios días a una caída de presión de 7,5 psi. Esto valida la capacidad para trabajar a la caída de presión baja necesaria. Aquí y en lo siguiente, 1 psi es igual a 0,0689 bar.

10 **[0142]** En la instalación piloto, hay una caída de presión de alrededor de 5 psi a través del evaporador, alrededor de 0,5 psi de caída de presión a través del relleno del reactor de 5 pies, y alrededor de 2 psi de caída de presión es del condensador y de los efectos de entrada / salida. Incrementar la profundidad del lecho a 20' debe dar lugar a 2 psi. Una duplicación adicional de la velocidad a través del relleno debe incrementar la caída de presión a 4 psi. Una caída de presión de 4 psi a través del relleno es coherente con el funcionamiento del reactor comercial objetivo.

15 **[0143]** La caída de presión de 5 psi en el evaporador es coherente con un trayecto recorrido "largo" de al menos 100 pies de tubos de evaporador. La caída de presión pretendida en el evaporador para el sistema comercial es 3 psi. La caída de presión objetivo para todos los otros aspectos (condensador, recipientes de evaporación, y efectos de entrada) es 3 psi.

15 **Composición del producto anticongelante a partir de glicerina de instalación de biodiesel** (antecedentes de la invención)

20 **[0144]** El biodiesel es un tipo de producto que se puede producir a partir de una refinería de glicerina de ácidos grasos. Después de una reacción de metanolisis de biodiesel convencional, el catalizador de metoxilación se elimina preferiblemente por filtración del sistema de reacción en suspensión. Se pueden usar otros métodos, tales como centrifugación o precipitación, para eliminar catalizadores solubles del subproducto glicerina del proceso de reacción de metanolisis del biodiesel. Estos procesos son compatibles con la operación discontinua o continua. Se pueden usar métodos conocidos en la técnica para convertir los procedimientos del proceso discontinuo (descritos en la presente) a procedimientos de proceso continuo. La hidrogenación de la glicerina se realiza para preparar un subproducto glicerina que preferiblemente contiene, sobre producto seco, de 0,5% a 60% de glicerina, y de 20% a 25 85% de propilenglicol. Más preferiblemente, el subproducto glicerina contiene sobre base seca de 10% a 35% de glicerina, y 40% a 75% de propilenglicol. También, como anticongelante preferido de esta invención se prepara a partir de la glicerina natural bruta subproducto de la alcoholisis de alcoholes alquílicos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de un glicérido, el producto más preferido también contiene 0,2% a 10% de alcohol alquílico C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y 0 a 5% de sal del catalizador de alcoholisis neutralizado (más preferiblemente de 0,2 a 5% de sal).

30 **[0145]** Se han observado reacciones de conversión de la glicerina para formar un subproducto residual. Cuando este residuo es soluble en el producto anticongelante, la aplicación preferida es añadirlo al producto anticongelante. El anticongelante puede contener de 1% a 15% de este subproducto residual.

35 **[0146]** Aunque los productos anticongelantes de esta invención se denominan corrientemente como anticongelante, estas mismas mezclas o variaciones de las mismas se pueden usar como fluidos descongelantes y fluidos para evitar la formación de hielo.

**[0147]** Cuando la reacción se lleva a cabo sin hidrógeno, se formará acetol. Esta mezcla puede posteriormente (o en paralelo) reaccionar en un reactor de lecho relleno continuo en presencia de hidrógeno para ser convertida en propilenglicol. Este proceso tiene la ventaja de que el reactor más grande no contiene hidrógeno a presión.

[0148] Los procesos y procedimientos descritos en este texto son generalmente aplicables a la glicerina refinada así como a la glicerina bruta.

[0149] El catalizador usado para la mayor parte del desarrollo del proceso fue un catalizador en polvo Sud-Chemie con 30 m<sup>2</sup>/g de área superficial, 45% CuO, 47% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% MnO<sub>2</sub> y 2,7% BaO. También se usó un catalizador en tabletas Sud-Chemie con 49% CuO, 35% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% SiO<sub>2</sub> y 6% BaO. También se usó un catalizador en polvo Sud-Chemie con un 54% CuO y 45%.

**Ejemplo 5** (ejemplo comparativo)

#### Procesado de subproducto de biodiesel

[0150] Se usó glicerina bruta obtenida como subproducto de la industria del biodiesel en vez de glicerina refinada. El biodiesel se produce usando la alcoholisis de grasas y aceites biorrenovables. La composición de la materia prima 104 usada en este ejemplo tenía una composición aproximada como sigue: glicerina (57%), alcohol metílico (23%), y otros materiales (jabones, sales residuales, agua) (20%). La materia prima anterior se hizo reaccionar en presencia de hidrógeno y catalizador para formar una mezcla que contiene propilenglicol. La reacción procedió usando 10 gramos de la materia prima bruta, 5% en peso de catalizador, y una sobrepresión de hidrógeno de 1400 kPa. La tabla siguiente 15 presenta las composiciones después de reaccionar en un reactor cerrado (con relleno de hidrógeno) durante 24 horas a una temperatura de 200 °C. El catalizador cobre cromo usado en este ejemplo fue reducido en presencia de hidrógeno a una temperatura de 300 °C durante 4 horas antes de la reacción.

**Tabla 15:** Resumen de resultados del catalizador basados en 10 gramos de glicerina bruta.

	Carga inicial (g)	Mejor posible (g)	Producto final (g)
Glicerina bruta	5,7	0	0,8
Acetol	0	0	0
Propilenglicol	0	4,6	3,1
Agua	1	2,1	2,6

#### 20 Separación reactiva para preparar acetol y otros alcoholes.

[0151] Como alternativa a la reacción para formar propilenglicol usando el equipo de proceso 100 mostrado en la Fig. 1, la Fig. 13 muestra una versión modificada del equipo de proceso que se ha descrito anteriormente. El equipo de proceso 1300 es útil para formar acetol u otros alcoholes que tienen puntos de ebullición inferiores a alrededor de 200 °C. La deshidratación es el método de reacción preferido, pero se pueden usar reacciones de craqueo con materias primas que contienen azúcares o polisacáridos que tienen un número de carbonos superior a 3.

[0152] En general, el equipo de proceso 1300 se usa para convertir un azúcar o polisacárido de tres o más átomos de carbono a un producto de deshidratación del alcohol que tiene un punto de ebullición inferior a alrededor de 200 °C. A modo de ejemplo, una materia prima que contiene azúcar o polisacárido con menos del 50% en peso de agua se combina con un catalizador que es capaz de deshidratar la glicerina para formar una mezcla de reacción. La mezcla de reacción se calienta a una temperatura que varía desde 170° a 270 °C durante un intervalo de tiempo de reacción que varía desde 0,5 a 24 horas a una presión que varía desde 0,2 a 25 bar.

[0153] Un método de convertir la glicerina en acetol es en una reacción en suspensión semicontinua donde la glicerina se añade de forma continua y acetol se elimina en forma de vapor. En este método, el tiempo de residencia puede ser inferior a 0,5 horas, dependiendo de la carga de catalizador. También, presiones tan bajas como 0,02 bar extraerán satisfactoriamente el acetol como vapor que luego se puede condensar para formar un producto líquido.

[0154] Las condiciones de reacción preferidas para la conversión de glicerina para formar acetol incluyen una temperatura de proceso que varía desde 170 °C a 270 °C, y ésta es más preferiblemente de 180 °C a 240 °C. El tiempo de reacción preferido se encuentra dentro de un rango de 0,5 a 24 horas. Se pueden usar catalizadores heterogéneos que se sabe que son efectivos para la deshidratación, tales como níquel, cobre, zinc, cobre cromo, alúmina activada y otros conocidos en la técnica. La presión de reacción preferida se encuentra dentro de un rango de 0,2 a 25 bar, y ésta es más preferiblemente de 0,5 a 3 bar. La materia prima puede contener de 0% a 50% y más preferiblemente de 0 a 15% de agua en peso.

[0155] Mediante estos procesos, la glicerina puede ser deshidratada a acetol. La formación selectiva de acetol está documentada para el catalizador cobre-cromo por los Ejemplos 5 a 7 que siguen. Las mismas condiciones de reacción con diferente catalizador son efectivas para formar otros productos alcohólicos donde los productos tienen menos grupos funcionales alcohol que los reactivos. El aislamiento por fraccionamiento de intermedios a través de destilación reactiva es particularmente efectivo para aumentar las producciones y las disposiciones incluyen procesos para producir una gama de productos que incluyen pero no están limitados a 1,3 propanodiol y acroleína.

[0156] La Fig. 13 muestra el tipo de proceso 1300 para la conversión selectiva de glicol a acetol. En la Fig. 13, se usa idéntica numeración para los mismos componentes que se han descrito anteriormente con respecto a la Fig. 1. El reactor separador 102 como se muestra en la Fig. 13 trabaja como reactor de deshidratación. La materia prima polihídrica 104 y el catalizador 124 entran al reactor separador 102 para una reacción que se limita al paso de deshidratación 204 de la Fig. 2 por la ausencia de hidrógeno, y en consecuencia el paso de hidrogenación 208 no se produce en este momento. El producto de reacción dominante es acetol 202. Las fracciones volátiles que incluyen vapor de acetol salen del reactor separador 102 a través de una línea intermedia superior 1302 y se licuan en el condensador 112. Un reactor *follow-on* 1304 trabaja como reactor de hidrogenolisis que acepta acetol y otros líquidos del condensador 112, y pone en contacto el acetol con hidrógeno para formar propilenglicol como producto 118. El catalizador 1306 puede ser el mismo o diferente del catalizador 126. El condensador 112 preferiblemente trabaja a una temperatura que varía desde 25 °C a 150 °C y ésta es más preferiblemente de 25 °C a 60 °C. Se apreciará que el condensador 112 puede ser eliminado o colocado corriente abajo del reactor *follow-on* 1304 si el reactor *follow-on* 1304 trabaja como reactor en fase vapor.

[0157] Cuando el equipo de proceso 1300 está trabajando en el modo de producir producto propilenglicol 118, un bucle de reciclado de hidrógeno 1312 recicla el exceso de hidrógeno del reactor *follow-on* 1304. Este paso preferiblemente recicla el hidrógeno no utilizado desde el condensador a la mezcla de reacción del paso posterior. El tiempo de reacción de esta reacción del paso posterior se encuentra dentro de un rango de 0,2 a 24 horas y más preferiblemente se encuentra dentro de un rango de 1 a 6 horas.

[0158] El acetol que se entrega a través de la línea intermedia 1302 al condensador 112 se desvía de forma óptima a través de la válvula de tres vías 1308 para proporcionar un producto acetol 1310.

**Producción paso a paso de acetol luego propilenglicol**

[0159] Se hizo reaccionar glicerina en presencia un de catalizador cobre cromo en dos pasos para formar una mezcla que contiene propilenglicol. En el paso 1, acetol relativamente puro se aisló de la glicerina en ausencia de hidrógeno a la presión de reacción de 98 kPa (vacío). En el paso 2, el acetol del Paso 1 fue hecho reaccionar posteriormente en presencia de hidrógeno a propilenglicol a 1400 kPa de sobrepresión de hidrógeno usando un catalizador similar al que se usa para la formación de acetol. El catalizador usado en el paso 1 de este ejemplo se usó en las condiciones de recepción y el catalizador usado en el Paso 2 se redujo en presencia de hidrógeno a una temperatura de 300 °C durante 4 horas antes de la reacción.

[0160] La tabla siguiente presenta la composición del producto final en el Paso 1 y Paso 2

**Tabla 16.** Ejemplo de condiciones de reacción para convertir glicerina a propilenglicol.

Paso 1: Formación y aislamiento del acetol intermedio de la glicerina usando catalizador cobre-cromita. Catalizador - 5% polvo de Cu/Cr sin reducir, Tiempo de reacción - 1,5 h a 220 °C y 3 h a 240 °C, Presión de reacción - 98 kPa (vacío).

	Carga inicial (g)	Mejor posible (g)	Producto final (g)
Glicerina	36,8	0	3,6
Acetol	0	29,6	23,7
Propilenglicol	0	0	1,7
Agua	0	7,2	6,9

Paso 2: Formación de propilenglicol a partir del acetol intermedio del Paso 1 usando el mismo catalizador. Catalizador - 5% polvo de Cu/Cr reducido, Tiempo de reacción - 12 h, Temperatura de reacción - 190 °C, Presión de reacción - 1400 kPa.

	Carga inicial (g)	Mejor posible (g)	Producto final (g)
Glicerina	0	0	0
Acetol	4,5	0	0
Propilenglicol	0	4,6	4,3

30

**Ejemplo 5** (ejemplo comparativo)

**Procesado discontinuo frente a semicontinuo**

[0161] Se hizo reaccionar glicerina en presencia de catalizador cobre cromo para formar acetol por cada uno de dos modos de proceso: discontinuo y semicontinuo. Acetol relativamente puro se aisló de la glicerina en ausencia de

hidrógeno a la presión de reacción de 98 kPa (vacío). En esta reacción 92 gramos de glicerina formarían un máximo de 74 gramos de acetol al rendimiento máximo teórico del 100%. Uno u otro modo de proceso produjeron un residuo. Cuando se secó, el residuo era un sólido oscuro recubierto sobre el catalizador que no era soluble en agua.

5 [0162] En operación semicontinua, el reactor fue suministrado con catalizador y la glicerina se introdujo en el reactor a una velocidad uniforme a lo largo de un período de alrededor de 1,25 horas. En operación discontinua, toda la glicerina y el catalizador se cargaron en el reactor al inicio de la reacción. Los siguientes resultados muestran que la destilación reactiva semicontinua tiene rendimientos más altos y selectividades que la discontinua. La mayor carga de catalizador proporcionó mayores producciones y selectividades. Se observó que la actividad del catalizador disminuía con el tiempo de reacción y la cantidad de residuo se incrementó con el tiempo de reacción.

10 [0163] Los catalizadores cobre cromo usados en este Ejemplo Ilustrativo se usaron en las condiciones de recepción. Las series de proceso se hicieron usando las condiciones descritas en la Tabla 17.

<b>Tabla 17.</b> Comparación de Destilación reactiva semicontinua (Continua) y Destilación reactiva discontinua. Formación y aislamiento de acetol intermedio de la glicerina usando catalizador de cobre-cromita. Catalizador - polvo de cobre cromo 5% sin reducir	
<b>Condiciones de reacción:</b>	
	Presión de reacción - 98 kPa (vacío)
	Temperatura de reacción - 240 °C
	Tiempo de reacción completa - 2 h
	Velocidad de alimentación de glicerina – 33,33 g/h para Reacciones semicontinuas
<b>Se llevaron a cabo las siguientes tres reacciones:</b>	
	RXN 8.1 - Reacción semicontinua a 5% de carga de catalizador
	RXN 8.2 - Reacción semicontinua a 2,5% de carga de catalizador
	RXN 8.3 - Reacción discontinua a 5% de carga de catalizador

15 [0164] La Tabla 18 proporciona los datos de reacción de las condiciones de reacción RXN 8.1 de la Tabla 17. La carga inicial de glicerina fue 54,29 gramos; la glicerina en el destilado fue 4,91 gramos; el residuo fue 3,80 gramos, y la cantidad de glicerina reaccionada fue 49,38 gramos.

<b>Tabla 18.</b> Datos del balance de masa en RXN 8.1. La carga de catalizador fue 5%.			
	Glicerina reaccionada (g)	Mejor posible (g)	Destilado (g)
Glicerina	49,38	0	3,64
Acetol	0	39,71	35,99
Propilenglicol	0	0	1,65
Agua	0	9,66	5,79

[0165] La Tabla 19 proporciona detalles de la reacción 8.2: La carga inicial de glicerina era 52,8 gramos; la glicerina en el destilado era 3,85 gramos; el residuo era 4,91 gramos; y la cantidad de glicerina reaccionada era 48,95 gramos.

**Tabla 19.** Datos del balance de masa en RXN 8.2. La carga de catalizador fue 2,5%.

	Glicerina reaccionada (g)	Mejor posible (g)	Destilado (g)
Glicerina	48,95	0	3,85
Acetol	0	39,37	33,51
Propilenglicol	0	0	1,63
agua	0	9,58	6,24

[0166] La Tabla 20 los datos de la reacción 8.2: La carga inicial de glicerina fue 42,48 gramos; la glicerina en el destilado fue 3,64 gramos; el residuo fue 5,68; y la cantidad de glicerina reaccionada fue 33,16 gramos.

5

**Tabla 20.** Datos del balance de masa en RXN 8.3. La carga de catalizador fue 5%.

	Glicerina reaccionada (g)	Mejor posible (g)	Destilado (g)
Glicerina	36,80	0	3,64
Acetol	0	29,60	23,73
Propilenglicol	0	0	1,67
agua	0	7,2	6,99

[0167] Como se describe en los siguiente ejemplos, se realizaron varios estudios para evaluar la capacidad de controlar el residuo problema.

**Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)**

10 **Control del residuo mediante el contenido de agua de la materia prima.**

[0168] Se hizo reaccionar glicerina en presencia de catalizador cobre cromo para formar acetol en condiciones similares al Ejemplo Ilustrativo 5 con 2,5% de carga de catalizador y en un método con reactor semicontinuo. Se añadió agua a la glicerina para evaluar si el agua reduciría la acumulación del residuo insoluble en agua. La Tabla 21 resume los resultados de la conversión. Estos datos ilustran que una pequeña cantidad de agua reduce la tendencia para que se forme el residuo. El catalizador cobre cromo usado en este Ejemplo Ilustrativo se usó en las condiciones de recepción.

15

<b>Tabla 21.</b> Impacto del agua sobre la formación de residuo.							
Catalizador - polvo de Cu/Cr 2,5% sin reducir							
Presión de reacción - 98 kPa (vacío)							
Temperatura de reacción - 240 °C							
Tiempo de reacción completa - 2 h							
Velocidad de alimentación de glicerina – 33,33 g/h							
Agua (% en peso)	Glicerina inicial (g)	Glicerina en el destilado (g)	Mejor posible de acetol (g)	Acetol en destilado (g)	Residuo (g)	Conversión (%)	Relación residuo : glicerina inicial

0%	52,8	3,85	39,37	33,51	4,91	92,71%	9,30%
5%	53,26	4,93	38,87	35,23	3,47	90,74%	7,02%
10%	56,25	8,55	38,38	34,48	3,45	84,80%	6,13%
20%	55,52	9,67	36,87	33,13	2,95	82,58%	5,31%

**Ejemplo 7 (ejemplo comparativo)**

**Control del residuo por carga de catalizador**

5 [0169] Se hizo reaccionar glicerina en presencia de catalizador cobre cromo para formar acetol en un método con reactor semicontinuo. Se evaluó el efecto de reducir las cargas de catalizador para determinar el efecto de la carga de catalizador sobre el rendimiento de acetol y la formación de residuo. La Tabla 22 resume los resultados de la conversión. Estos datos ilustran que la formación de residuo puede ser autocatalítica –aumenta más que linealmente al aumentar la producción de glicerina sobre el catalizador. También, la selectividad disminuye con el aumento de la producción de glicerina sobre una carga fija de catalizador en el reactor.

10 [0170] El catalizador cobre cromo usado en este Ejemplo Ilustrativo se usó en las condiciones de recepción.

**Tabla 22.** Efecto de la relación catalizador producción de glicerina sobre la formación de residuo.

Catalizador – 1,25 g de polvo de Cu/Cr sin reducir  
 Presión de reacción - 98 kPa (vacío)  
 Temperatura de reacción - 240 °C  
 Velocidad de alimentación de glicerina – 33,33 g/h

Reacción	Catalizador %	Alimentación total de glicerina (g)	Residuo (g)	Conversión (%)	Selectividad de acetol	Relación residuo : glicerina inicial
1	5%	27,15	1,9	90,96%	90,62%	7,70%
2	2,5%	52,80	4,91	92,71%	85,11%	10,03%
3	1,67%	77,22	7,54	90,44%	76,94%	10,76%
4	1,25%	105,68	11,7	89,23%	73,50%	12,11%
5	0,83%	151,69	17,18	86,87%	59,76%	13,03%

**Ejemplo 8**

**Regeneración del catalizador (antecedentes de la invención).**

15 [0171] Este ejemplo ilustra la estabilidad del catalizador cobre cromo para la formación de propilenglicol a partir de acetol. Lo siguiente fueron las condiciones iniciales aproximadas: 4,5 gramos de acetol, 2% en peso de catalizador, y una sobrepresión de hidrógeno de 1400 kPa. La tabla siguiente presenta las composiciones después de reaccionar en un reactor cerrado (con relleno de hidrógeno) durante 4 horas a una temperatura de reacción de 185 °C. El catalizador cobre cromo fue reducido en presencia de hidrógeno a una temperatura de 300 °C durante 4 horas antes de la reacción. El catalizador después de cada serie fue filtrado de los productos de la reacción, lavado con metanol y luego secado en un estufa a una temperatura de 80 °C. Este catalizador regenerado se reutilizó en las reacciones posteriores. Similar procedimiento de regeneración se repitió 10 veces y los resultados se resumen en la Tabla 23. Estos datos ilustran la capacidad de un catalizador reutilizado para la hidrogenación del acetol.

20 [0172] El catalizador cobre cromo usado en este Ejemplo Ilustrativo fue reducido en presencia de hidrógeno a una temperatura de 300 °C durante 4 horas antes de la reacción.

**Tabla 23.** Resumen de los resultados del catalizador basados en 4,5 gramos de acetol.

	Acetol (g)	Propilenglicol (g)	Aldehído láctico (g)
inicial	4,5	0	0
Serie 1	0,5	3,62	0,51
Serie 2	0,29	3,85	0,56
Serie 3	0,19	4,19	0,53
Serie 4	0,07	4,41	0,47
Serie 5	0,05	4,42	0,49
Serie 6	0,05	4,39	0,51
Serie 7	0	4,41	0,36
Serie 8	0,24	4,2	0,42
Serie 9	0,27	4,2	0,43
Serie 10	0,21	4,11	0,4

### Ejemplo 9 (antecedentes)

#### Capacidad para reutilizar el catalizador de la reacción de formación de acetol

- 5 **[0173]** Este ejemplo ilustra que un catalizador en polvo puede ser tratado o reactivado mediante tratamiento con hidrógeno, pero también que un catalizador en polvo que contiene 54% CuO y 45% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene mejores propiedades de reutilización que otro catalizador en polvo de 30 m<sup>2</sup>/g de área superficial, 45% CuO, 47% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% MnO<sub>2</sub> y 2,7% BaO. Para el catalizador en polvo con 54% CuO y 45% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los datos de la Tabla 24 demuestran que la velocidad de formación de residuo es similar a la del catalizador en polvo con 30 m<sup>2</sup>/g de área superficial, 45% CuO, 47% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% MnO<sub>2</sub> y 2,7% BaO (Tabla 23). Los datos de la Tabla 25 demuestran que el catalizador con 54% CuO y 45% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se puede usar repetidamente (a escala de laboratorio, 1-3% del catalizador no se recuperó de reacción a reacción). Los datos de la Tabla 26 demuestran que la reutilización es más difícil con el catalizador con 45% CuO, 47% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% MnO<sub>2</sub> y 2,7% BaO.

**Tabla 24.** Efecto de la relación catalizador a producción de glicerina sobre la formación de residuo. El catalizador en esta tabla es un catalizador en polvo con 54% CuO, 45% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eso compara el catalizador de la Tabla 13 que es un catalizador en polvo con 30 m<sup>2</sup>/g de área superficial, 45% CuO, 47% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% MnO<sub>2</sub> y 2,7% BaO. Las reacciones fueron semicontinuas

Catalizador – 1,25 g de polvo de Cu/Cr sin reducir, catalizador en polvo con 54% CuO, 45% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Presión - 98 kPa (vacío); Temperatura - 240 °C; Velocidad de alimentación de glicerina – 33,33 g/h

Reacción	Catalizador (%)	Alimentación total de glicerina (g)	Residuo (g)	Conversión (%)	Selectividad de acetol	Relación residuo : glicerina inicial
1	5%	26,35	1,95	89,82%	87,05%	8,36%
2	2,5%	53,38	5,41	91,05%	82,01%	11,3%
3	1,25%	102,98	12,36	89,07%	78,86%	13,47%

**Tabla 25.** Efecto de la reutilización sobre el catalizador en polvo con 54% CuO y 45% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El catalizador se carga al 5% y no está reducido.

Catalizador - 2,5 g de Cu/Cr sin reducir, catalizador en polvo con 54% CuO y 45% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Presión - 98 kPa (vacío); Temperatura - 240 °C; Velocidad de alimentación de glicerina - 33,33 g/h

	Alimentación total de glicerina (g)	Residuo (g)	Conversión (%)	Selectividad de acetol (%)	Relación residuo : glicerina inicial
Nuevo	52,77	3,96	89,82%	87,05%	7,51%
Reutilizado 1	52,16	4,11	91,28%	88,52%	7,88%
Reutilizado 2	51,72	3,89	91,74%	88,56%	7,53%
Reutilizado 3	Los catalizadores aún podrían ser recuperados				

**Tabla 26.** Efecto de la reutilización sobre el catalizador en polvo con 30 m<sup>2</sup>/g área superficial, 45% CuO, 47% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% MnO<sub>2</sub> y 2,7% BaO.

Catalizador - 2,5 g de Cu/Cr sin reducir Presión - 98 kPa (vacío); Temperatura - 240 °C; Velocidad de alimentación de glicerina - 33,33 g/h

	Alimentación total de glicerina (g)	Residuo (g)	Conversión (%)	Selectividad de acetol (%)	Relación residuo : glicerina inicial
Nuevo	54,29	3,80	90,95%	90,62%	7,01%
Reutilizado 1	53,13	3,99	88,92%	88,80%	7,51%
Reutilizado 2	No se pudo recuperar el catalizador – el residuo estaba totalmente solidificado				

- 5 **[0174]** Los dos catalizadores en las condiciones iniciales actuaron aproximadamente igual para la reacción de formación de acetol; sin embargo, el catalizador con 45% CuO, 47% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% MnO<sub>2</sub> y 2,7% BaO a una carga inferior al 5% formó un tipo de residuo diferente que era más resistente a la recuperación del catalizador. Para ambos catalizadores, se observó generalmente que a medida que progresaban las reacciones, las velocidades de reacción tendían a reducirse. Al final de la reacción semicontinua se indujo una digestión de la mezcla interrumpiendo la alimentación y permitiendo que la reacción progresara durante alrededor de 30 min a una hora - durante esta digestión el volumen de la mezcla de reacción disminuyó y el residuo se hizo más aparente.
- 10 **[0175]** Para el catalizador con 54% CuO y 45% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el residuo tiende a ser estable. Este residuo toma una forma sólida a temperatura ambiente y una forma en suspensión a la temperatura de reacción durante el largo período del tiempo de reacción. Un lavado con metanol eliminó fácilmente el residuo, permitiendo que el catalizador fuera reutilizado múltiples veces. El sólido era de naturaleza blanda y pegajoso y se disolvió fácilmente en metanol para formar una suspensión. El catalizador fue lavado con metanol hasta que el lavado fue transparente y luego el catalizador se secó en una estufa a 80 ° C para eliminar el metanol. El aspecto físico de este catalizador después del lavado era similar al del catalizador nuevo.
- 15 **[0176]** En el caso del catalizador con 45% CuO, 47% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% MnO<sub>2</sub> y 2,7% BaO el residuo fue, sin embargo, diferente. En el caso del 5% de carga de catalizador, el residuo empezó a formar espuma sobre el catalizador a los 30 min después de introducir el total de la glicerina, es decir, 30 minutos de reacción. Una vez empezó la formación de espuma, un lavado con metanol no fue efectivo para eliminar el residuo del catalizador. Si la reacción se interrumpe antes de iniciarse la formación de espuma, el metanol fue efectivo para eliminar el residuo del catalizador. Cuando la carga de catalizador era inferior al 2,5%, el residuo empezó a formar espuma, aunque todavía estaba entrando glicerina al reactor, y el catalizador no se pudo recuperar al final de la reacción. El catalizador con 54% CuO y 45% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produjo un residuo que es sólido a temperatura ambiente.
- 20 **[0177]** Estas tendencias para la reutilización del catalizador son aplicables a las condiciones para la conversión de glicerina a acetol así como para la conversión "single-pot" de glicerina a propilenglicol.
- 25



**Ejemplo 10 (ejemplo comparativo)****Mecanismo del aldehído láctico.**

5 [0178] El acetol fue hidrogenado en presencia de catalizador cobre cromo para formar una mezcla que contiene propilenglicol. Las siguientes fueron las condiciones iniciales aproximadas: 10 gramos de acetol, 2% en peso de catalizador, y una sobrepresión de hidrógeno de 1400 kPa. La tabla siguiente presenta las composiciones después de reaccionar en un reactor cerrado (con relleno de hidrógeno) durante 4 horas a una temperatura de reacción de 190 °C. La Tabla 27 muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre la formación de propilenglicol a partir del acetol. Los datos ilustran son alcanzables buenas conversiones a 190 °C. Los datos ilustran que el coproducto (probablemente no deseado) aldehído láctico se produce con menores selectividades a temperaturas superiores a 150 °C. Las temperaturas óptimas parecen ser 190 °C o más altas. El catalizador cobre cromo usado en este Ejemplo Ilustrativo fue reducido en presencia de hidrógeno a una temperatura de 300 °C durante 4 horas antes de la reacción.

**Tabla 27.** Resumen de los resultados del catalizador basados en 9 gramos de acetol. La presión es 1400 kPa con un 5% de carga de catalizador.

Temperatura °C	Acetol (g)	Propilenglicol (g)	Aldehído láctico (g)
Sin reaccionar	10	0	0
50	8,25	1,86	0,13
100	5,74	3,93	0,47
150	3,10	4,31	2,82
180	1,64	7,90	0,89
190	0,56	9,17	0,58

15 [0179] La Tabla 28 muestra el efecto del contenido inicial de agua en los reactivos sobre la formación de propilenglicol a partir de acetol. Los datos ilustran que el agua puede mejorar los rendimientos a propilenglicol. La selectividad al propilenglicol disminuye a medida que la reacción dura más allá de 10-12 h.

**Tabla 28.** Resumen de los resultados del catalizador basados en diferentes cargas iniciales de agua. La temperatura de reacción es 190 °C, a una presión de 1400 kPa, un 5% de carga de catalizador y un tiempo de reacción de 24 horas. La carga total de agua con acetol es 10 gramos.

Agua (% en peso)	Acetol (g)	Propilenglicol (g)	Aldehído láctico (g)
10	0,47	7,65	0
20	0,22	5,98	0,7
50	0,22	4,35	0,27

[0180] La Tabla 29 muestra el efecto de la concentración inicial de catalizador sobre la formación de propilenglicol a partir de acetol. Los datos ilustran que los rendimientos más altos se alcanzan a las mayores cargas de catalizador.

20

**Tabla 29.** Resumen de los resultados del catalizador basados en 4,5 gramos de acetol. La temperatura de reacción es 190 °C, a una presión de 1400 kPa y sin agua añadida,

Concentración de catalizador (% en peso)	Tiempo de reacción (h)	Acetol (g)	Propilenglicol (g)	Aldehído láctico (g)
Inicial	-	4,5	0	0
5%	4	0,29	4,46	0,22
2%	4	0,14	4,27	0,2
1%	4	1,32	3,45	0,29
0,5%	4	1,56	3,14	0,32
1%	6	0,58	3,78	0,25
0,5%	6	1,27	3,29	0,33

### Separación de reactivos con arrastre por gas

5 **[0181]** El uso del reactor separador 102 es muy efectivo para convertir la glicerina en acetol como se ilustra por los Ejemplos precedentes. Estos ejemplos ilustran, por ejemplo, el uso efectivo de agua y carga de catalizador para reducir la formación de residuo. Dos inconvenientes de las reacciones fueron la formación de residuo y trabajar con pequeñas cantidades de vacío.

10 **[0182]** El enfoque más preferido salva el trabajo a vacío usando un gas para arrastrar el acetol de la solución. Por consiguiente, el equipo de proceso trabaja a una presión más óptima, tal como ligera sobrepresión atmosférica, para hacer ventajoso el uso de la fugacidad (presiones parciales) para la eliminación selectiva del vapor de la mezcla de reacción. Los gases de arrastre pueden ser gases inertes tales como nitrógeno para arrastrar el acetol. También se puede usar vapor para arrastrar el acetol. El gas de arrastre más preferido es hidrógeno.

15 **[0183]** El uso de hidrógeno a presiones ligeramente superiores a la presión atmosférica arrastra el acetol y/o propilenglicol de la solución a medida que se forman. Además, el gas de arrastre preferido hidrógeno mantiene reducido el catalizador y proporciona rutas de reacción que impiden la formación de residuo y/o reaccionan con el residuo para formar moléculas más pequeñas que también son arrastradas de la solución. Las reacciones que arrastran el residuo pueden incluir el uso de catalizadores adicionales que se sabe que son efectivos para el craqueo catalítico, y el uso de dicho gas de arrastre en combinación con catalizadores de craqueo catalítico se denomina en la presente como un proceso de craqueo por arrastre. El hidrógeno es preferiblemente o reciclado en el reactor o comprimido con el acetol para una segunda reacción a presión más alta.

25 **[0184]** El proceso de reacción preferido incluye un primer reactor. En el primer reactor, el primer producto y el producto alternativo se retiran como vapores efluentes de una reacción líquida donde está presente una presión de hidrógeno suficiente para reducir la formación de residuo al menos el 50% en comparación con la velocidad de formación de residuo sin presencia de hidrógeno. Las presiones parciales de hidrógeno preferidas están entre 0,2 y 50 bar, más preferiblemente entre 0,5 y 30 bar, y más preferiblemente entre 0,8 y 5 bar.

30 **[0185]** Para conseguir conversiones más altas del producto alternativo, el primer producto puede hacerse reaccionar en un segundo reactor que trabaja a presiones parciales de hidrógeno más altas. En el segundo reactor, la presión parcial de hidrógeno es al menos el doble de la presión parcial de hidrógeno en el segundo reactor, más preferiblemente la presión parcial de hidrógeno es al menos cuatro veces la presión parcial de hidrógeno en el primer reactor.

**[0186]** Las temperaturas respectivas del primer y segundo reactores son preferiblemente superiores al punto de ebullición normal del primer producto.

35 **[0187]** El uso de hidrógeno tiene la ventaja adicional de reducir el residuo que tiende a desactivar los catalizadores que son útiles en el proceso descrito. En este sentido, el hidrógeno se puede usar como gas de purga o gas de arrastre, así como reactivo en el primer reactor. Por ejemplo, en el craqueo del petróleo a gasolina, es bien conocido que el hidrógeno reduce la formación de residuo que tiende a desactivar el catalizador; sin embargo, el uso de hidrógeno es más caro que craquear el petróleo en ausencia de hidrógeno. En la práctica industrial petrolera, se realiza considerable craqueo catalítico en ausencia de hidrógeno con pérdida de producto, y se dedica equipo especializado a regenerar el catalizador desactivado. Esas otras prácticas difieren del presente uso descrito del gas de arrastre hidrógeno que es suficiente para reducir la desactivación del catalizador, pero que es suficientemente

bajo en cantidad y cantidad / presión para permitir que el craqueo catalítico sin hidrógeno domine, por ejemplo, a una presión inferior a 50 bar, aunque la reacción está en marcha.

5 **[0188]** La Fig. 14 muestra una disposición que implementa estos conceptos. El equipo de proceso 1400, el proceso donde se comprime el hidrógeno para proseguir a la segunda reacción. En la Fig. 14, se mantiene la misma numeración con respecto a elementos idénticos como se muestra en la Fig. 13. El proceso de reacción avanza como se describe con respecto a la Fig. 13, excepto que se aplica gas de arrastre hidrógeno a baja presión 1402 al reactor separador 102, por ejemplo, a una presión ligeramente superior a la presión atmosférica. aunque algo de este gas da lugar a la producción de propilenglicol, el arrastre de acetol es predominante. Una mezcla de acetol, propilenglicol y vapor de agua fluye a través de la línea superior 402 al condensador 1404, que condensa los vapores para usar en el reactor *follow-on* 404. El hidrógeno existente es opcionalmente suplementado por hidrógeno adicional 106 para establecer las condiciones de reacción preferidas discutidas anteriormente.

15 **[0189]** La Fig. 15 muestra otra disposición, la del equipo de proceso 1500. En la Fig. 6, se mantiene la misma numeración con respecto a elementos idénticos como se muestra en la Fig. 13. En el equipo de proceso 1500, el efluente a través de la línea superior intermedia 402 se aplica a una serie de condensadores 1502, 1504 disminuyen en sus temperaturas relativas para condensar primero el acetol en el condensador de acetol 1504 y luego el agua en el condensador de agua 1504. El acetol condensado se aplica a la línea 1506, por ejemplo, bombeando a la presión requerida, para alimentar el reactor *follow-on* 404. El agua efluente del condensador de agua 604 se descarga como purga de agua 1508.

20 **[0190]** Las presiones de hidrógeno (o presiones parciales) para este proceso en los recipientes de reacción respectivos pueden ser inferiores a la necesaria para un "buen" hidrocrqueo y/o hidrogenolisis pero suficiente para detener la desactivación del catalizador.

25 **[0191]** Además de las configuraciones del reactor, otros métodos conocidos en la ciencia para reducir la formación de residuo (frecuentemente un oligómero) es el uso de un disolvente. El disolvente puede reducir la formación de residuo o disolver el residuo en el mismo alargando la vida del catalizador. Los disolventes son preferiblemente líquidos no reactivos. Disolventes supercríticos, tales como el anhídrido carbónico, también se han demostrado efectivos para alargar la vida del catalizador cuando la formación de residuo recubre de otro modo el catalizador.

#### **Mejora de la reacción con agua (antecedentes)**

30 **[0192]** El agua es efectiva para reducir la formación de subproductos para las reacciones en fase gaseosa y generalmente incrementa la selectividad del producto. Los contenidos de agua preferidos son de 0% a 90% con el resto glicerina, acetol, y/o hidrógeno, dependiendo de si la reacción pretendida es deshidratación, hidrogenación, o ambas deshidratación e hidrogenación. Los contenidos de agua más preferidos son de 25% a 75% con contenidos óptimos de agua cercanos al 33%. Un inconveniente del mayor contenido en agua es un incremento de la energía para generar la fase gaseosa para la reacción –mayores costes de la energía incrementan los costes de producción. Las ventajas del mayor contenido en agua incluyen menor formación de subproductos a la misma temperatura de reacción o el uso de temperaturas superiores con menores cargas de catalizador aunque manteniendo iguales las conversiones. Los datos del Ejemplo 11 ilustran que el mayor contenido en agua conduce a una mejor relación de productos deseados a subproductos no deseados. Aproximadamente, doblar el contenido de agua da lugar a alrededor de un 40% de reducción en los subproductos no deseados con relación al acetol y propilenglicol deseados.

40 El hidrógeno adicional también reduce la formación de subproductos, por consiguiente las mezclas de reacción en fase gaseosa preferidas contienen ambos, hidrógeno y agua. Existe una sinergia usando la combinación de hidrógeno y agua en la alimentación; a saber, la presencia de hidrógeno hace que el agua se evapore más uniformemente en el rango de temperatura entre 70 °C y 150 °C lo que permite una recuperación de calor más fácil a través del intercambio de calor a contracorriente entre el efluente de los reactores y los reactivos que entran. La Fig. 16 resume el proceso preferido con recuperación de calor. Las siguientes condiciones preferidas aplican a la alimentación del reactor:

- Para la hidrogenolisis de la glicerina a propilenglicol:
  - Temperatura de 150 °C a 300 °C y más preferiblemente de 200 °C a 260 °C.
  - Presión superior a la presión del punto de rocío y como se describió anteriormente en donde la mezcla de reacción en fase gaseosa que esencialmente no contiene líquido, tiene una presión parcial de glicerina entre 0,01 y 0,5 bar de glicerina.
  - Agua a partir de 1 parte en masa de agua por cada 0,33 a 3 partes de glicerina que incluye el rango de 0,333 a 1.
  - Hidrógeno a una relación molar de hidrógeno a glicerina entre 1:1 y 50:1 pero más preferiblemente entre 1,5:1 y 15:1.
  - Donde el agua y/o hidrógeno en la alimentación tienen en cuenta las temperaturas más preferidas anteriores, más altas que para las disposiciones anteriores de esta invención, por ejemplo una temperatura de

## ES 2 379 622 T3

255 °C y un contenido de agua de 55% en peso con una relación hidrógeno a glicerina de 3:1 con una reacción de terminación para desplazar el equilibrio hacia el propilenglicol a una temperatura cercana a 170 °C (temperaturas inferiores favorecen el propilenglicol).

5 • Para la deshidratación de la glicerina a acetol son las mismas que para la hidrogenolisis a propilenglicol, excepto:

○ Hidrógeno a una relación molar hidrógeno a glicerina entre 0:1 y 10:1, más preferiblemente entre 0,1:1 y 1:1 y más preferiblemente inferior a 0,5:1.

• Para la hidrogenación del acetol a propilenglicol:

10 ○ Temperatura de 80 °C a 240 °C que incluye el rango de 100 °C a 150 °C y más preferiblemente de 150 °C a 210 °C.

○ Agua desde 1 parte en masa de agua por cada 0,1111 a 3 partes de acetol que incluye los rangos 0,333 a 3 y 0,333 a 1.

○ Hay presencia de hidrógeno y fases para reactivos como o gas o mezcla de gas y líquido por lo cual las fases presentes afectan las cargas de hidrógeno.

15 Ejemplos de conversión para acetol a propilenglicol con 5% de carga de catalizador cobre cromita y 200 psig de hidrógeno son 20%, 40%, 75%, 90%, 97% y >99% después de cuatro horas a temperaturas de 50, 100, 150, 175, 185, y 210 °C. La selectividad a propilenglicol disminuyó desde el 99% al 81 % ya que la temperatura aumentó desde 185 a 210 °C. Cuando se produce solamente acetol, el propilenglicol se puede reciclar a la entrada de alimentación en un proceso de reciclado a agotamiento.

20 La Fig. 16 ilustra una disposición para mostrar aspectos de un proceso para convertir glicerina, primero a acetol en un ambiente con incremento de agua y luego a propilenglicol. Los corrientes de alimentación del proceso incluyen glicerina 1601, hidrógeno 1602, y agua 1603 que pueden ser en corrientes combinadas o separadas. Estas corrientes se calientan desde las temperaturas de entrada a la temperatura de entrada al reactor preferida mediante el intercambiador de calor 1604; y por ejemplo, una posible temperatura de reacción es entre 250 °C y 260 °C. La  
25 mezcla calentada entra a un primer reactor 1605 donde se producen ambos, acetol y propilenglicol. Luego se enfría la mezcla para formar productos de reacción fríos que tienen al menos algo de condensación de líquido con recuperación de calor. Los productos de reacción fríos preferiblemente se separan, preferiblemente en una columna de destilación 1606, para producir una gran corriente de producto que contiene propilenglicol 1607 donde esta gran corriente de producto es preferiblemente reciclada a la alimentación del reactor. Las cabezas de la columna 1606 se calientan luego en un segundo intercambiador de calor 1608 a una temperatura inferior a la temperatura del primer reactor tal como entre 140 °C y 150 °C. Esta corriente a temperatura inferior entra a un reactor a menor temperatura 1609 hecho trabajar para prácticamente hidrogenar el acetol. Dicha operación incluye preferiblemente mantener una temperatura inferior a 150 °C y usar catalizadores altamente selectivos tales como rutenio sobre carbón. Los  
30 productos de la reacción son preferiblemente enfriados en un intercambiador de calor 1610 para recuperar el calor y luego se separan en una columna de destilación 1611 para producir un producto rico en propilenglicol 1612 y una corriente rica en acetol que puede ser una corriente lateral 1613 o una corriente de cabeza 1614. La corriente de acetol preferiblemente se recicla al reactor de temperatura más baja 1609. En este proceso se sigue el bien conocido diseño heurístico que incluye el uso de bombas y compresores según sea necesario, el reciclado de materiales (que incluye reciclar el hidrógeno) que incrementaría la rentabilidad del proceso, purgar los subproductos como sea necesario, y recuperar el calor. Hablando más generalmente, las corrientes y operaciones unitarias de la Fig. 16 se pueden describir como lo siguiente para fabricar propilenglicol a partir de la glicerina:

• la corriente de producto que sale del primer reactor 1605 es un producto intermedio que contiene acetol y propilenglicol,

45 • la cabeza de la columna de destilación 1606 es un acetol intermedio que contiene menos del 2% de propilenglicol y preferiblemente menos del 0,5% de propilenglicol,

• los fondos de la columna de destilación 1606 contienen menos del 30% de acetol y preferiblemente menos del 2% acetol,

• el reactor de temperatura más baja 1609 trabaja a una temperatura al menos 30 °C inferior a la del primer reactor 1605 y este reactor 1609 produce un efluente propilenglicol bruto, y

50 • y el efluente propilenglicol bruto se purifica en un proceso de separación posterior tal como la columna de destilación 1611 de forma que la columna 1611 produce un producto propilenglicol que contiene más del 60% de propilenglicol y preferiblemente más del 99% de propilenglicol.

Los datos del Ejemplo 11 indican que el etilenglicol es un producto formado directamente por el hidrocraqueo de la glicerina. Convirtiendo primero la glicerina en acetol a concentraciones de hidrógeno bajas y luego hidrogenando el acetol a propilenglicol, se puede conseguir una producción de etilenglicol reducida.

55

Las reacciones de esta disposición tienen tiempos de residencia medios en el reactor que son potentes funciones de las cargas de catalizador y de la temperatura del reactor. Por ejemplo, para la deshidratación y la hidrogenolisis de la glicerina, la reacción es aproximadamente de orden cero con respecto a la glicerina y de primer orden con respecto a la carga de catalizador. Por cada 4 horas de trabajo a 220 °C un catalizador cobre cromita convertirá una cantidad de glicerina aproximadamente igual a la masa del catalizador. Temperaturas superiores convierten más glicerina. Para la hidrogenación de acetol a propilenglicol, la carga de catalizador es alrededor de la décima parte de la necesaria para la deshidratación de la glicerina. Temperaturas superiores reducen las cargas de catalizador necesarias para la deshidratación de la glicerina. Basándose en este punto de partida, se pueden usar métodos conocidos en la ciencia para identificar las cantidades óptimas de catalizador a colocar en los reactores. Más catalizador no es necesariamente mejor ya que la carga de catalizador superior a la carga óptima incrementará la selectividad a la formación de subproductos no deseados.

### Ejemplo 11

#### Impacto beneficioso del agua (antecedentes)

[0193] La Tabla 30 resume las condiciones de reacción y las conversiones de la reacción con la finalidad de evaluar el efecto del agua y del hidrógeno sobre la calidad del producto. Mayor calidad del producto tiene mayor proporción de productos deseados dividida por subproductos. Ambos, acetol y propilenglicol, son productos deseados. En todos los casos, el mayor contenido en agua proporciona relaciones mejoradas. Estos datos indican que el etilenglicol se produce directamente de la reacción con la glicerina como se evidencia por la falta de etilenglicol en el producto cuando el acetol es la alimentación.

**Tabla 30 Impacto del agua sobre la reacción. Las reacciones incluyen el flujo de fase gaseosa a través de un reactor de 0,5 pulgadas DI relleno con alrededor de 85 g de catalizador cobre-cromita con velocidades de alimentación de glicerina (o acetol) de alrededor de 200 g/h.**

Las abreviaturas incluyen Glic., H2, PG, y EG para glicerina, hidrógeno, propilenglicol y etilenglicol. El porcentaje de glicerina es el porcentaje de glicerina en la alimentación líquida con el resto agua excepto cuando la alimentación era una mezcla de acetol y agua.

T Glic.	en C	H2 (l/min)	Área del pico (divida por 1000,000)				Total Subproductos	Ratios
			tol	Ace- PG EG PG	EG			
Propilenglicol a partir de glicerina								
75%	230	2-3	1145	822	23	707	2,8	
50%	230	2-3	844	435	15	162	7,9	
25%	230	2-3	624	266	9	54	16,4	
75%	260	2-3	1403	850	61	661	3,4	
50%	260	2-3	1305	430	27	308	5,6	
Propilenglicol a partir de glicerina								
100%	230	5	927	737	18	283	5,9	
75%	230	5	826	646	14	209	7,1	
50%	230	5	680	474	10	115	10,0	
25%	230	5	515	357	10	54	16,1	
Acetol a partir de glicerina								
75%	230	0	1305	190	9	743	2,0	
50%	230	0	1048	197	6	295	4,2	
25%	230	0	792	145	4	144	6,5	
75%	260	0	1083	75	0	355	3,3	
50%	260	0	802	59	0	222	3,9	

## ES 2 379 622 T3

(continuación)

Propilenglicol a partir de acetol. *Indica porcentaje de acetol en agua de alimentación.							
100%*	230	5	1399	2082	0	913	3,8
75%*	230	5	1209	1554	0	581	4,8
50%*	230	5	905	1276	0	365	6,0
25%*	230	5	966	1305	0	322	7,0

### Ejemplos adicionales de rendimiento del reactor

[0194] Las tablas siguientes resumen los resultados del proceso adicionales del reactor piloto.

5 **Tabla 31 Constante de equilibrio y valores de energía libre de Gibbs para la reacción el propilenglicol a acetol.**

Temperatura del reactor [K]	P <sub>TOTAL</sub> [bar]	YAC	YPG	YPG I YAC	YH <sub>2</sub>	YPG I (YAC*YH <sub>2</sub> )	K eq, YPG I (YAC*YH <sub>2</sub> *P)	ΔG [J/gmol]
450	2	0,06	0,85	13,55	0,89	17,84	7,58	-7579,35
454	2	0,11	0,80	7,52	0,89	10,58	4,21	-5430,3
457	2	0,11	0,82	7,73	0,89	10,59	4,33	-5572,69
454	2	0,11	0,81	7,31	0,89	10,08	4,09	-5319,77
453	2	0,11	0,83	7,88	0,89	10,61	4,41	-5590,19
456	2	0,10	0,84	8,85	0,86	12,18	5,13	-6197,74
480	2	0,15	0,72	4,69	0,86	7,63	2,74	-4020,2
476	1	0,18	0,64	3,61	0,74	7,68	4,91	-6296,26
475	1	0,21	0,68	3,30	0,74	6,52	4,44	-5887,31
477	4	0,09	0,70	7,54	0,93	11,58	2,03	-2812,42
470	4	0,05	0,83	15,78	0,92	20,60	4,27	-5675,43
493	2	0,18	0,60	3,39	0,85	6,58	1,99	-2811,27
489	2	0,17	0,59	3,45	0,85	6,89	2,02	-2865,41
510	1	0,34	0,33	0,98	0,74	4,00	1,32	-1188,67
510	2	0,33	0,33	1,00	0,85	3,55	0,59	2243,48
513	2	0,22	0,40	1,80	0,85	5,31	1,06	-250,565
515	2	0,21	0,34	1,63	0,85	5,61	0,96	158,9529
512	1	0,30	0,34	1,11	0,73	4,51	1,52	-1779,86
515	4	0,06	0,18	2,97	0,85	19,69	0,87	577,815
515	4	0,18	0,44	2,44	0,85	6,46	0,72	1427,368
514	4	0,08	0,36	4,43	0,92	13,55	1,21	-805,754
513	4	0,12	0,52	4,45	0,92	9,34	1,21	-814,523
513	4	0,13	0,51	3,97	0,91	8,47	1,09	-362,552
512	4	0,22	0,57	2,59	0,92	4,94	0,71	1478,77

Tabla 32 Constante de equilibrio y valores de energía libre de Gibbs para la reacción acetol a propilenglicol.

Temperatura del reactor [K]	P <sub>TOTAL</sub> [bar]	Y <sub>AC</sub>	Y <sub>PG</sub>	Y <sub>PG I</sub> / Y <sub>AC</sub>	Y <sub>H2</sub>	Y <sub>PG I</sub> (Y <sub>AC</sub> *Y <sub>H2</sub> )	K eq, Y <sub>PG</sub> / (Y <sub>AC</sub> *Y <sub>H2</sub> *P)	ΔG [J/gmol]
457	2	0,05	0,30	6,52	0,86	25,62	3,79	-5059,54
475	1	0,10	0,17	1,79	0,48	21,56	3,70	-5171,55
475	2	0,05	0,21	3,78	0,85	21,74	2,23	-3172,27
474	1	0,07	0,28	3,93	0,75	18,54	5,25	-6534,36
476	4	0,03	0,31	11,02	0,92	39,06	2,99	-4333,03
474	4	0,03	0,27	8,91	0,92	35,93	2,43	-3496,03
476	4	0,02	0,31	12,58	0,92	44,10	3,43	-4879,46
484	1	0,07	0,18	2,41	0,72	19,24	3,37	-4888,07
490	2	0,06	0,17	2,71	0,87	18,49	1,56	-1817,34
493	2	0,10	0,14	1,36	0,87	11,56	0,78	993,421
494	2	0,07	0,20	2,84	0,87	16,25	1,64	-2022,76
491	2	0,06	0,21	3,29	0,87	18,02	1,89	-2607,56
494	2	0,06	0,18	2,94	0,84	19,18	1,74	-2272,33
516	2	0,18	0,16	0,91	0,84	6,72	0,54	2634,137
513	1	0,14	0,13	0,96	0,64	11,44	1,50	-1725,2
515	1	0,13	0,14	1,02	0,71	10,53	1,43	-1536,74
514	1	0,06	0,09	1,53	0,71	22,71	2,15	-3267,45
514	1	0,06	0,10	1,56	0,71	22,91	2,19	-3342,4
512	1	0,12	0,12	1,05	0,72	11,85	1,45	-1576,73
515	4	0,05	0,16	3,25	0,91	22,41	0,90	472,8089
513	4	0,06	0,21	3,77	0,92	19,43	1,03	-110,795
517	4	0,12	0,14	1,15	0,92	9,05	0,31	4975,326

**Tabla 33 Efecto de la temperatura y la presión sobre los subproductos totales de la reacción glicerina a propilenglicol.**

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [bar]	Temperatura del reactor [K]	Total Subproductos [% en peso]
220	1	493	6,29
220	1	493	15,50
238	1	511	45,29
241	1	514	42,06
240	1	513	21,31
220	2	493	4,27
220	2	493	4,98
220	2	493	5,37
221	2	494	11,36
220	2	493	18,65
221	2	494	16,46
237	2	510	22,32
236	2	509	22,01
240	2	513	29,03
220	4	493	4,54
220	4	493	1,58
240	4	513	17,59

**Tabla 34 Efecto del tiempo de residencia sobre los subproductos de la reacción glicerina a propilenglicol.**

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [bar]	Caudal de hidrógeno [(pie³)/min]	Volumen del reactor [pie³]	Tiempo de residencia [min]	Total Subproductos [% en peso]	Contenido de agua [% en peso]
220	1	0,59	0,05	0,08	6,29	18,52
220	1	0,78	0,05	0,06	15,5	21,96
220	2	1,28	0,05	0,04	4,27	18,93
220	2	0,87	0,05	0,06	4,98	13,71
220	2	0,87	0,05	0,06	5,37	13,30
221	2	0,18	0,05	0,28	11,36	20,74
220	2	0,18	0,05	0,28	18,65	21,01
221	2	0,18	0,05	0,28	16,46	23,29
220	4	1,06	0,05	0,05	4,54	17,16
220	4	0,78	0,05	0,06	1,58	15,73
238	1	0,09	0,05	0,56	45,29	15,72
241	1	0,09	0,05	0,56	42,06	14,02



ES 2 379 622 T3

240	1	0,18	0,05	0,28	21,31	25,70
237	2	0,18	0,05	0,28	22,32	24,01
236	2	0,18	0,05	0,28	22,01	24,09
240	2	0,18	0,05	0,28	29,03	26,63
240	4	0,18	0,05	0,28	42,86	28,78
240	4	0,35	0,05	0,14	17,59	26,51

**Tabla 35 Efecto del contenido en agua sobre los subproductos de la reacción glicerina a propilenglicol (antecedentes de la invención)**

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [bar]	Contenido de agua [% en peso]	Total Subproductos [% en peso]
220	1	18,52	6,29
220	1	21,96	15,5
240	1	25,7	21,31
220	2	18,93	4,27
220	2	13,71	4,98
220	2	13,3	5,37
221	2	20,74	11,36
220	2	21,01	18,65
221	2	23,29	16,46
237	2	24,01	22,32
236	2	24,09	22,01
240	2	26,63	29,03
220	4	17,16	4,54
220	4	15,73	1,58
240	4	26,51	17,59

5 **Tabla 36 Efecto de la temperatura y la presión sobre los subproductos de la reacción propilenglicol a acetol.**

Temperatura de los reactores [°C]	Presión de descarga [bar]	Temperatura del reactor [K]	Total Subproductos [% en peso]
203	1	476	18,94
202	1	475	10,41
237	1	510	27,84
239	1	512	21,51

ES 2 379 622 T3

(continuación)

Temperatura de los reactores [°C]	Presión de descarga [bar]	Temperatura del reactor [K]	Total Subproductos [% en peso]
177	2	450	3,13
178	2	451	5,11
184	2	457	4,02
181	2	454	4,53
182	2	455	3,99
183	2	456	3,35
207	2	480	10,84
220	2	493	16,62
216	2	489	18,99
237	2	510	25,22
240	2	513	27,74
242	2	515	35,03
204	4	477	8,79
197	4	470	1,82
242	4	515	30,03
242	4	515	19,7
241	4	514	39,39
240	4	513	21,98
240	4	513	25,35
239	4	512	16,43

Tabla 37 Efecto del tiempo de residencia sobre los subproductos de la reacción propilenglicol a acetol.

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [bar]	Caudal de hidrógeno [L/min]	Caudal de hidrógeno (pie <sup>3</sup> )/min]	Volumen del reactor [pie <sup>3</sup> ]	Tiempo de residencia [min]	Total Subproductos [% en peso]
177	2	5,0	0,2	0,05	0,28	3,13
178	2	5,0	0,2	0,05	0,28	5,11
184	2	5,0	0,2	0,05	0,28	4,02
181	2	5,0	0,2	0,05	0,28	4,53
182	2	5,0	0,2	0,05	0,28	3,99
183	2	5,0	0,2	0,05	0,28	3,35
203	1	2,5	0,1	0,05	0,56	18,94
202	1	5,0	0,2	0,05	0,28	10,41
207	2	5,0	0,2	0,05	0,28	10,84
204	4	2,5	0,1	0,05	0,56	8,79

ES 2 379 622 T3

197	4	5,0	0,2	0,05	0,28	1,82
220	2	5,0	0,2	0,05	0,28	16,62
216	2	5,0	0,2	0,05	0,28	18,99
239	1	2,5	0,1	0,05	0,56	21,51
237	1	5,0	0,2	0,05	0,28	27,84
237	2	5,0	0,2	0,05	0,28	25,22
240	2	5,0	0,2	0,05	0,28	27,74
242	2	5,0	0,2	0,05	0,28	35,03
242	4	5,0	0,2	0,05	0,28	30,03
242	4	5,0	0,2	0,05	0,28	19,7
241	4	5,0	0,2	0,05	0,28	39,39
240	4	10,0	0,4	0,05	0,14	21,98

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [bar]	Caudal de hidrógeno [L/min]	Caudal de hidrógeno (pie <sup>3</sup> )/min]	Volumen del reactor [pie <sup>3</sup> ]	Tiempo de residencia [min]	Total Subproductos [% en peso]
240	4	10,0	0,4	0,05	0,14	25,35
239	4	2,5	0,1	0,05	0,56	16,43

Tabla 38 Efecto de la temperatura y la presión sobre los subproductos de la reacción acetol a propilenglicol.

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [bar]	Temperatura del reactor [K]	Total Subproductos [% en peso]
202	1	475	8,12
211	1	484	12,63
241	1	514	34,39
241	1	514	38,74
201	1	474	4,48
240	1	513	17,74
242	1	515	29,39
239	1	512	16,08
184	2	457	2,94
202	2	475	6,11
217	2	490	13,58
220	2	493	14,83
221	2	494	12,56
218	2	491	12,27
221	2	494	14,79
243	2	516	29,96
201	4	474	5,2

ES 2 379 622 T3

203	4	476	4,04
244	4	517	41,81
203	4	476	6,63
242	4	515	11,84
240	4	513	12,77

Tabla 39 Efecto del tiempo de residencia sobre los subproductos de la reacción acetol a propilenglicol.

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [bar]	Caudal de hidrógeno [L/min]	Caudal de hidrógeno [(pie <sup>3</sup> )/min]	Volumen del reactor [pie <sup>3</sup> ]	Tiempo de residencia [min]	Total Subproductos [% en peso]
184	2	5,0	0,18	0,05	0,28	2,94
202	1	2,5	0,09	0,05	0,56	8,12
201	1	5,0	0,18	0,05	0,28	4,48
202	2	5,0	0,18	0,05	0,28	6,11
201	4	2,5	0,09	0,05	0,56	5,20
203	4	2,5	0,09	0,05	0,56	4,04
203	4	5,0	0,18	0,05	0,28	6,63
211	1	2,5	0,09	0,05	0,56	12,63
217	2	5,0	0,18	0,05	0,28	13,58
220	2	5,0	0,18	0,05	0,28	14,83
221	2	5,0	0,18	0,05	0,28	12,56
218	2	5,0	0,18	0,05	0,28	12,27
221	2	5,0	0,18	0,05	0,28	14,79
241	1	2,5	0,09	0,05	0,56	34,39
241	1	2,5	0,09	0,05	0,56	38,74
240	1	5,0	0,18	0,05	0,28	17,74
242	1	5,0	0,18	0,05	0,28	29,39
239	1	10,0	0,35	0,05	0,14	16,08
243	2	5,0	0,18	0,05	0,28	29,96
244	4	2,5	0,09	0,05	0,56	41,81
242	4	5,0	0,18	0,05	0,28	11,84
240	4	10,0	0,35	0,05	0,14	12,77

Tabla 40 Efecto de la temperatura y la presión sobre la formación de propilenglicol a partir de acetol.

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [bar]	Acetol [% en peso]	PG [% en peso]	[Relación másica PG : Acetol]	Temperatura del reactor [K]	1000/ T(K)	Log [Relación másica PG : Acetol]
202	1	20,14	36,94	1,83	475,15	2,10	0,26
211	1	14,88	36,83	2,48	484,15	2,07	0,39
241	1	13,43	21,1	1,57	514,15	1,94	0,20
241	1	12,74	20,37	1,60	514,15	1,94	0,20
201	1	13,17	53,15	4,04	474,15	2,11	0,61
240	1	30,18	29,81	0,99	513,15	1,95	-0,01
242	1	31,76	33,19	1,05	515,15	1,94	0,02
239	1	24,54	26,38	1,07	512,15	1,95	0,03
184	2	8,56	57,3	6,69	457,15	2,19	0,83
202	2	11,12	43,14	3,88	475,15	2,10	0,59
217	2	14,32	39,91	2,79	490,15	2,04	0,45
220	2	21,64	30,28	1,40	493,15	2,03	0,15
221	2	14,92	43,51	2,92	494,15	2,02	0,46
218	2	13,86	46,82	3,38	491,15	2,04	0,53
221	2	12,91	38,95	3,02	494,15	2,02	0,48
243	2	44,84	41,83	0,93	516,15	1,94	-0,03
201	4	6,03	55,15	9,15	474,15	2,11	0,96
203	4	4,68	60,46	12,92	476,15	2,10	1,11
244	4	19,14	22,64	1,18	517,15	1,93	0,07
203	4	5,29	59,89	11,32	476,15	2,10	1,05
242	4	10,3	34,33	3,33	515,15	1,94	0,52
240	4	11,34	43,86	3,87	513,15	1,95	0,59

#### Ejemplos adicionales de catalizadores de hidrogenación efectivos

5 [0195] La mayoría de los experimentos que validan las disposiciones de estas invenciones se demostraron usando un catalizador cobre cromita. La Tabla 41 resume un examen de catalizadores adicionales para la hidrogenación de acetol a propilenglicol.

**Tabla 41 Efecto del tiempo de residencia sobre los subproductos de la reacción acetol a propilenglicol. Las reacciones fueron a 185 °C, 14 bar de sobrepresión de hidrógeno, y el tiempo de reacción fue 4 horas.**

Suministrador	Descripción de la conversión	Acetol (%)	Selectividad al propilenglicol (%)
Grace Davison	Cobre Raney	99,07	91,72
Degussa 5%	Paladio / Carbón	76,22	74,26
Sud-Chemie	Cobre - Zinc <i>a</i>	91,56	87,17
Sud-Chemie	Cobre / Alúmina <i>b</i>	82,67	96,91
Sud-Chemie	Cobre Cromo <i>c</i> potenciado por Ba y Mn	96,89	98,92
Sud-Chemie	Cobre Cromo <i>d</i>	98,22	93,86
Sud-Chemie	Cobre Cromo potenciado por Ba <i>e</i>	74,22	95,97
Engelhard	Cobre Cromo potenciado por Mn <i>f</i>	98,00	96,08
Interno	Cobre / Sílice <i>g</i>	82,67	93,67
Grace Davison	Níquel Raney	99,56	98,90
Degussa	5% Platino / Carbón	72,89	88,71
Johnson Matthey	5% de Rutenio / Carbón	100,00	100,00
Alfa Aesar	Níquel / sílice - alúmina	73,78	81,20
Johnson Matthey	Níquel / Carbón	90,22	89,16

Composiciones nominales (% en peso):

a CuO (33), ZnO (65), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2)

b CuO (56), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (34), MnO<sub>2</sub> (10)

c CuO (45), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (47), MnO<sub>2</sub> (3,5), BaO (2.7)

d CuO (50), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (38)

e CuO (41), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (46), BaO (13)

f CuO (36), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (33), MnO<sub>2</sub> (3)

g 23% en peso de cobre sobre soporte de sílice

#### Aplicabilidad a mecanismos de reacción más amplios (no forma parte de la invención)

- 5 [0196] El proceso que se ha mostrado y descrito ha sido probado efectivo para la producción de acetol y propilenglicol, pero no está limitado a los mecanismos de reacción de las Figs. 2 y 3. El proceso y el equipo de proceso son generalmente aplicables a un rango de reacciones que tienen mecanismos generales similares que incluye al menos cuatro clases de dichas reacciones en el contexto de la discusión que sigue.
- 10 [0197] Una primera clase de reacción catalítica en fase líquida se produce donde un reactivo (por ejemplo, glicerina) se distribuye predominantemente en una fase líquida y el reactivo se convierte en al menos a primer producto (por ejemplo, acetol) que tiene un punto de ebullición al menos 20° C inferior en temperatura que el reactivo.
- [0198] Una segunda clase de reacción catalítica en fase líquida se produce donde el reactivo reacciona en un mecanismo paralelo con hidrógeno para formar al menos un producto alternativo (por ejemplo, propilenglicol) donde el producto alternativo tiene un punto de ebullición que es al menos 20° C inferior en temperatura que el reactivo. La

## ES 2 379 622 T3

selectividad para la formación del producto o productos alternativos a partir de esta segunda reacción es superior a 0,5 cuando está en presencia de hidrógeno y presiones parciales de hidrógeno superiores a 100 bar.

5 **[0199]** Una tercera clase de reacción procede prácticamente en paralelo a la primera reacción que incluye el reactivo que forma una especie residuo de peso molecular más elevado que directa o indirectamente reduce la efectividad del catalizador favoreciendo la primera reacción.

**[0200]** Una cuarta clase de reacción que se produce cuando hay presencia de hidrógeno que inhibe prácticamente la formación del residuo de la tercera reacción donde la velocidad de formación del residuo se reduce en al menos el 50% con la presión parcial del hidrógeno en 50 bar.

10 **[0201]** El proceso incluye el uso en configuraciones de reactor apropiadas, tal como el equipo de proceso discutido anteriormente.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para convertir glicerina a un producto, con elevada selectividad para una mezcla de acetol y propilenglicol en cualquier combinación y una baja selectividad para el etilenglicol, que comprende:  
poner en contacto una mezcla de reacción en fase gaseosa con un catalizador heterogéneo,  
5 caracterizado en que la mezcla de reacción en fase gaseosa no contiene líquido y tiene una presión parcial de glicerina entre 0,01 y 0,5 bar de glicerina y a presión parcial de hidrógeno entre 0,01 y 5 bar de hidrógeno;  
la mezcla de reacción en fase gaseosa teniendo una presión total entre 0,02 y 5 bar; y  
estableciendo una temperatura en un rango de 150 °C a 280 °C para facilitar la reacción.
2. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado en que la presión parcial de hidrógeno es de 0,01 a 0,1 bar de hidrógeno para facilitar predominantemente la producción del producto acetol.  
10
3. El proceso de la reivindicación 2, que comprende un paso de condensación de los vapores efluentes del proceso para producir acetol líquido.
4. El proceso de la reivindicación 3, que incluye un paso de ulterior reacción del acetol líquido.
5. El proceso de la reivindicación 4, caracterizado en que el paso de ulterior reacción incluye introducir hidrógeno gas al acetol líquido con un catalizador que es capaz de hidrogenar el acetol para formar una mezcla de reacción, y calentar la mezcla de reacción a una temperatura entre 50° a 250 °C a una presión entre 1 y 500 bar para formar propilenglicol como segundo producto de reacción.  
15
6. El proceso de la reivindicación 5, que comprende además un paso de retirar el propilenglicol del líquido por arrastre con un gas.
- 20 7. El proceso de la reivindicación 6, que comprende además un paso de condensación del propilenglicol del gas en un segundo condensador para proporcionar propilenglicol líquido.
8. El proceso de la reivindicación 7, caracterizado en que el paso de ulterior reacción produce hidrógeno no utilizado y que comprende además el paso de reciclar el hidrógeno no utilizado al acetol líquido.
- 25 9. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado en que el catalizador heterogéneo usado en el paso de puesta en contacto contiene al menos un elemento del Grupo I u VIII de la Tabla Periódica, rutenio, cobre, cromita, y combinación de los mismos, caracterizado en que la presión total de reacción es entre 0,02 y 25 bar, donde la presión parcial de glicerina es inferior a la presión parcial del punto de rocío de la glicerina en la mezcla de reacción y superior a un cuarto de la presión parcial del punto de rocío en la mezcla de reacción.



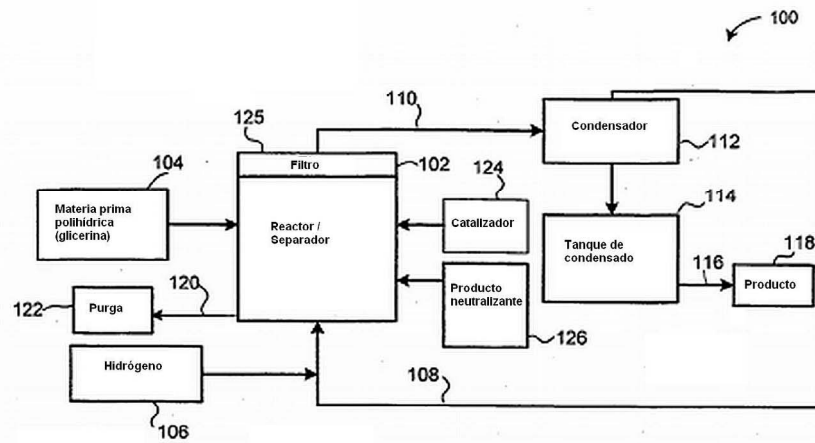


FIG. 1

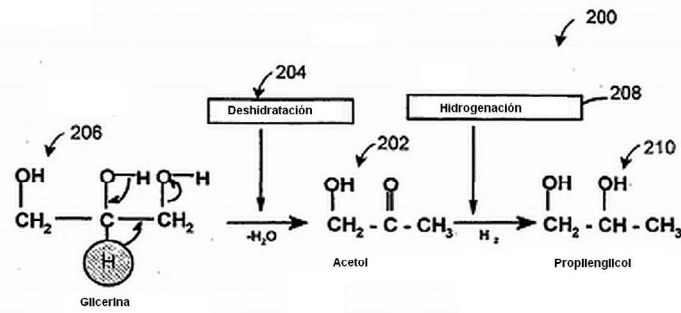


FIG. 2

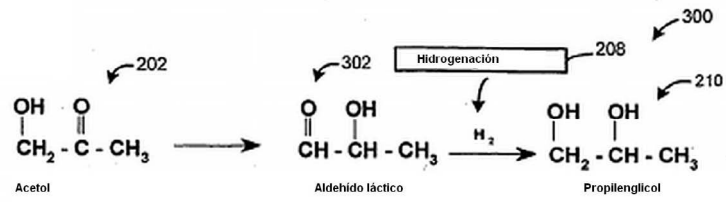


FIG. 3

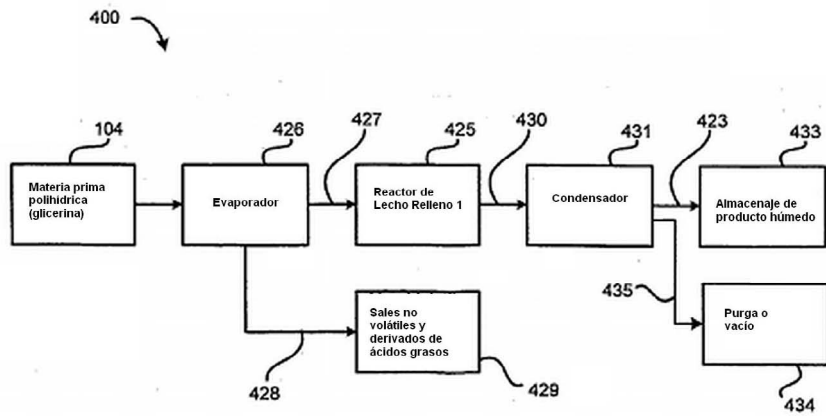


FIG. 4

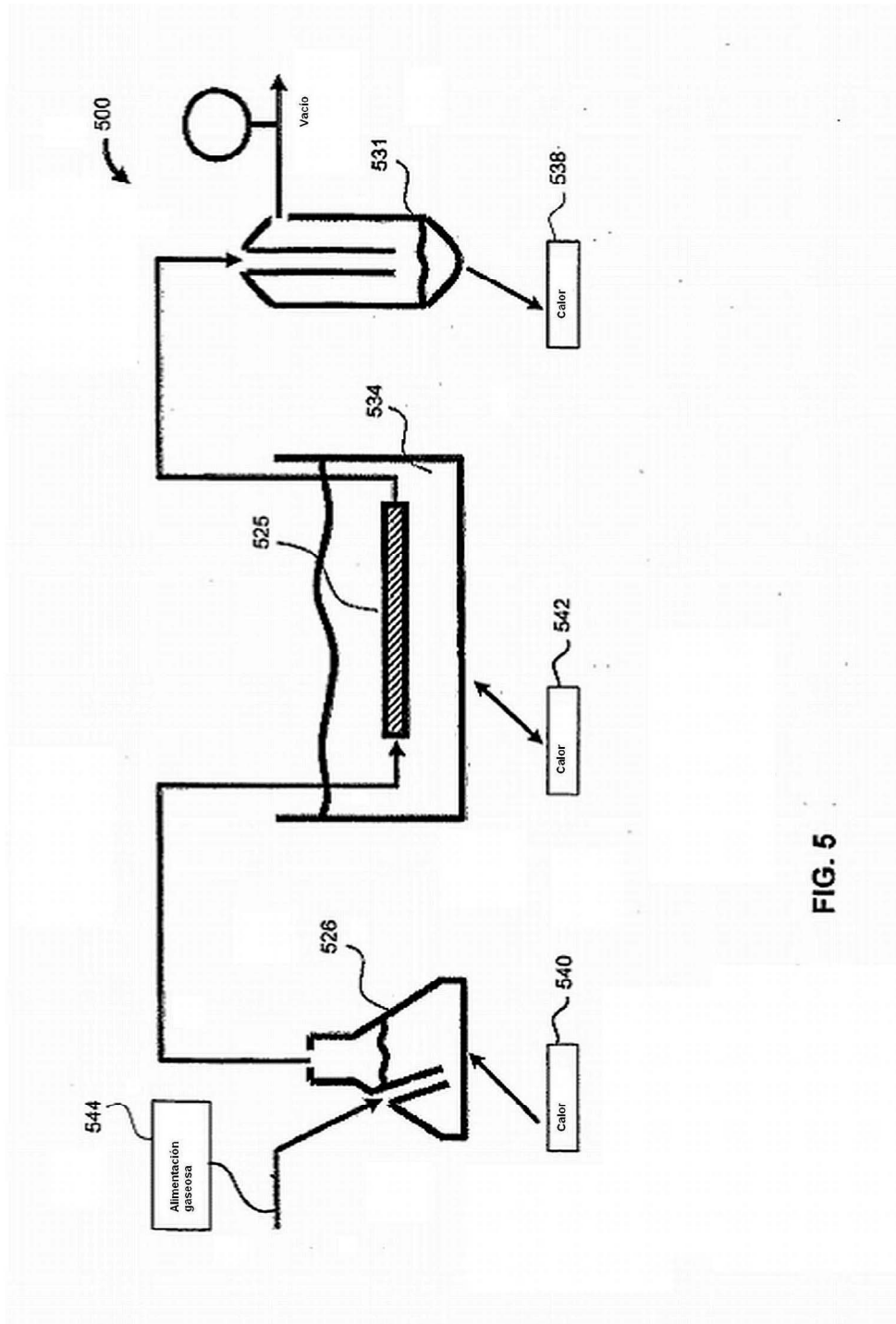


FIG. 5

400

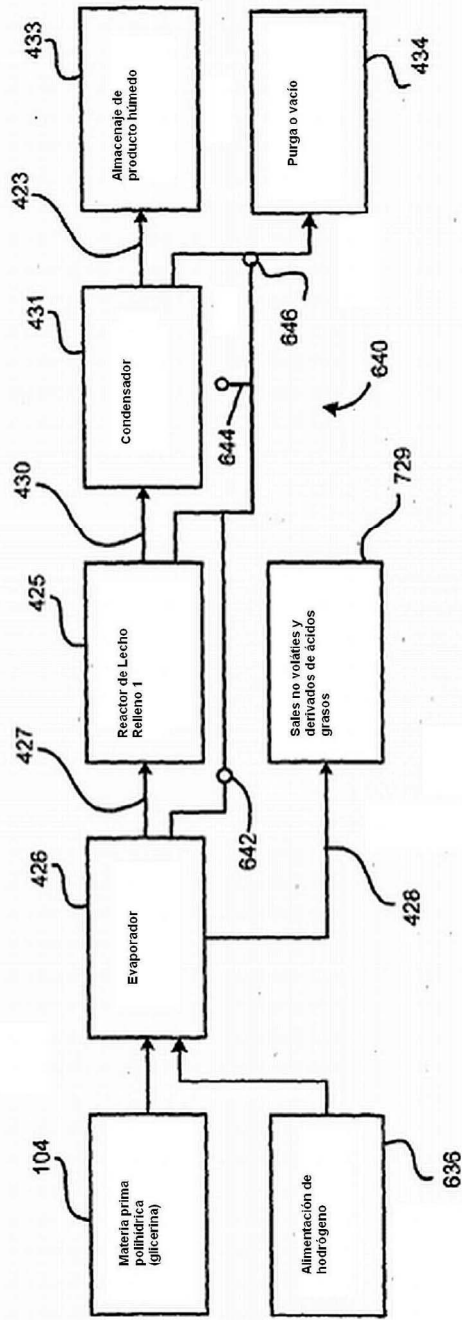


FIG. 6

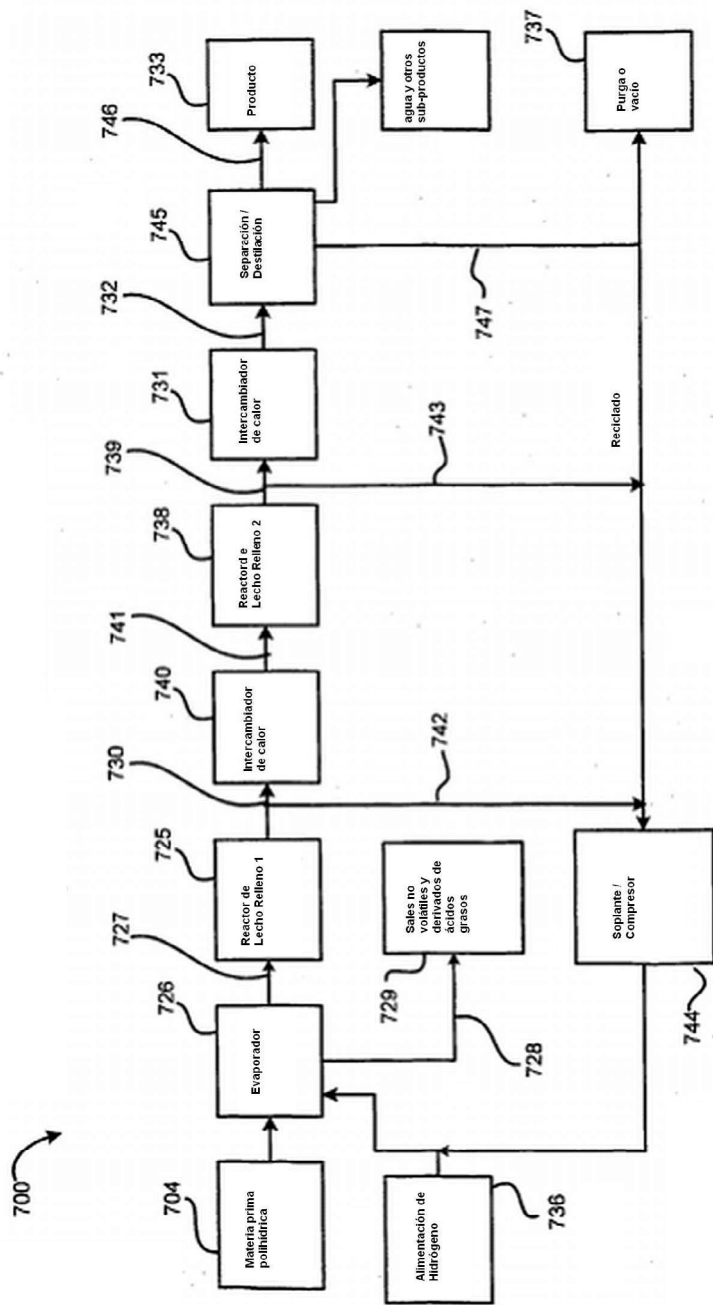


FIG. 7

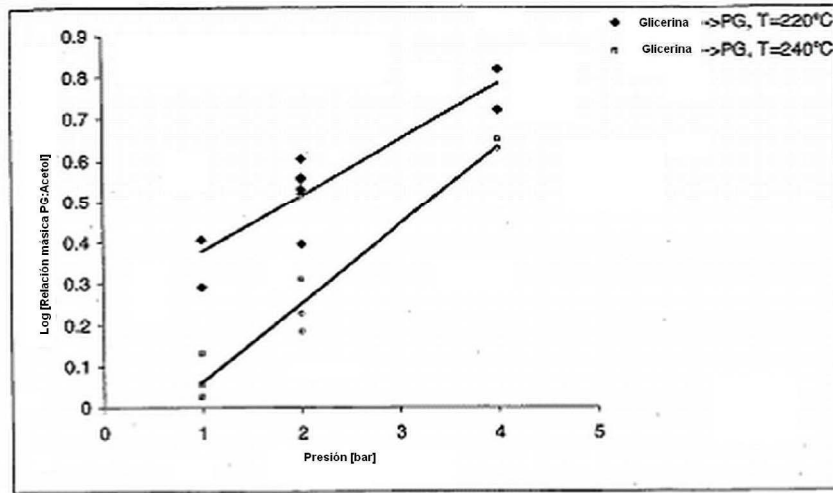


FIG. 8

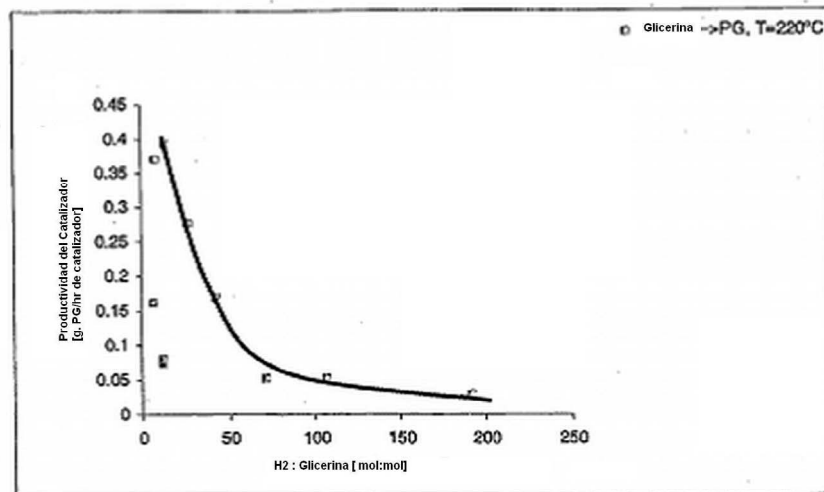


FIG. 9

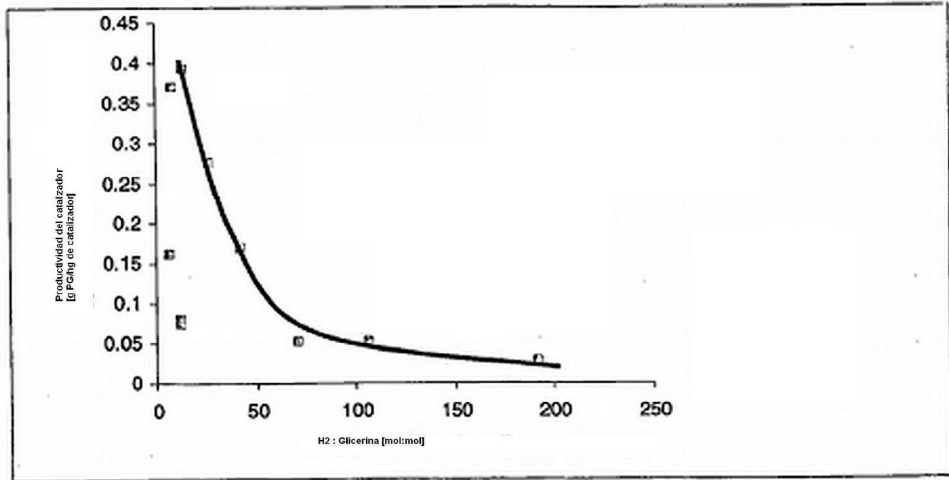


FIG. 10

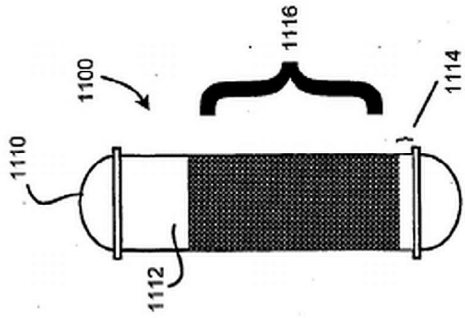


FIG. 11C

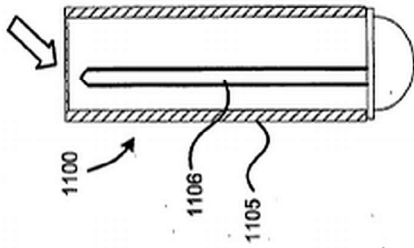


FIG. 11B

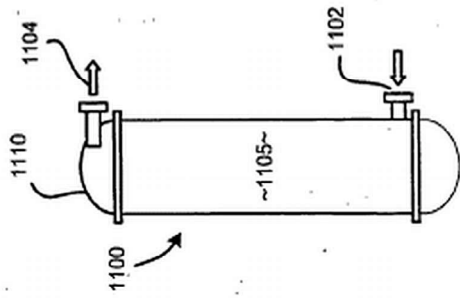
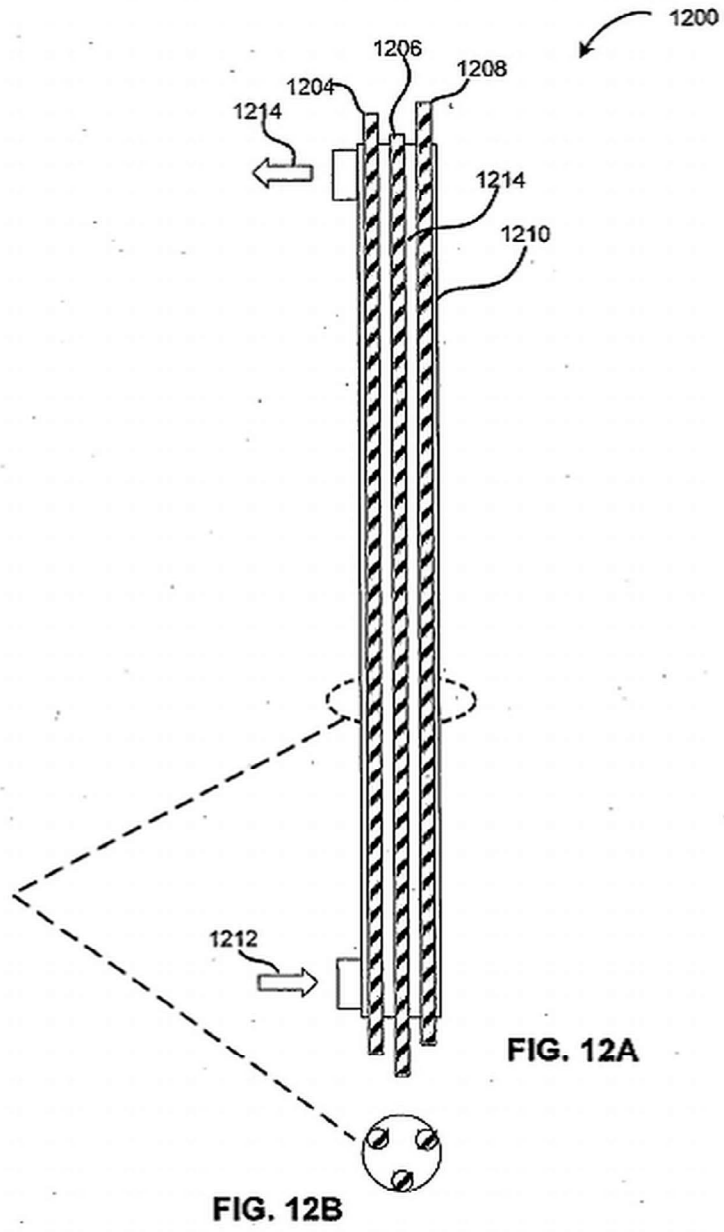


FIG. 11A





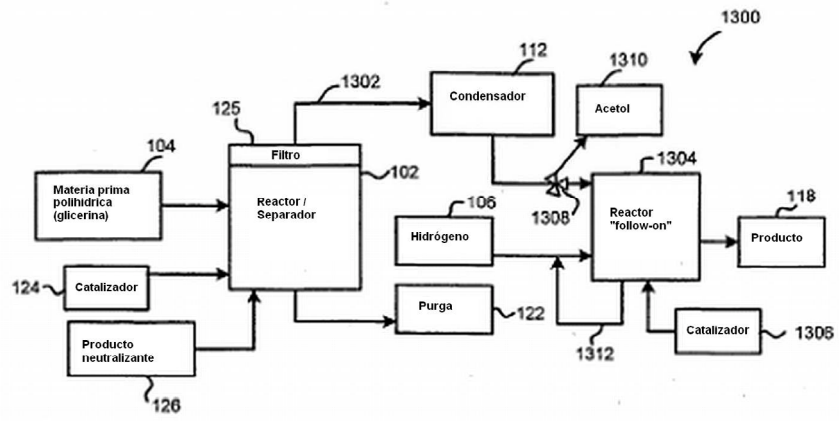


FIG. 13

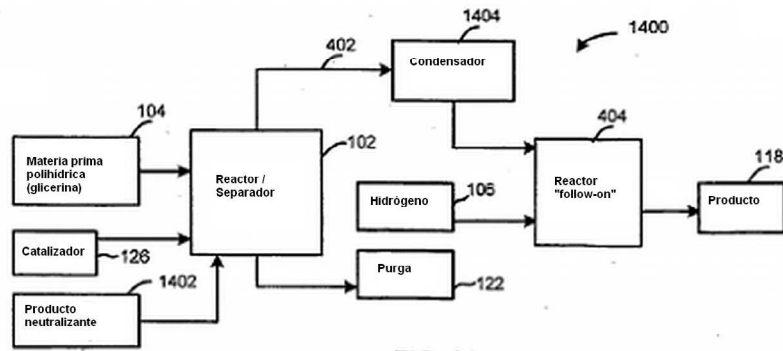


FIG. 14

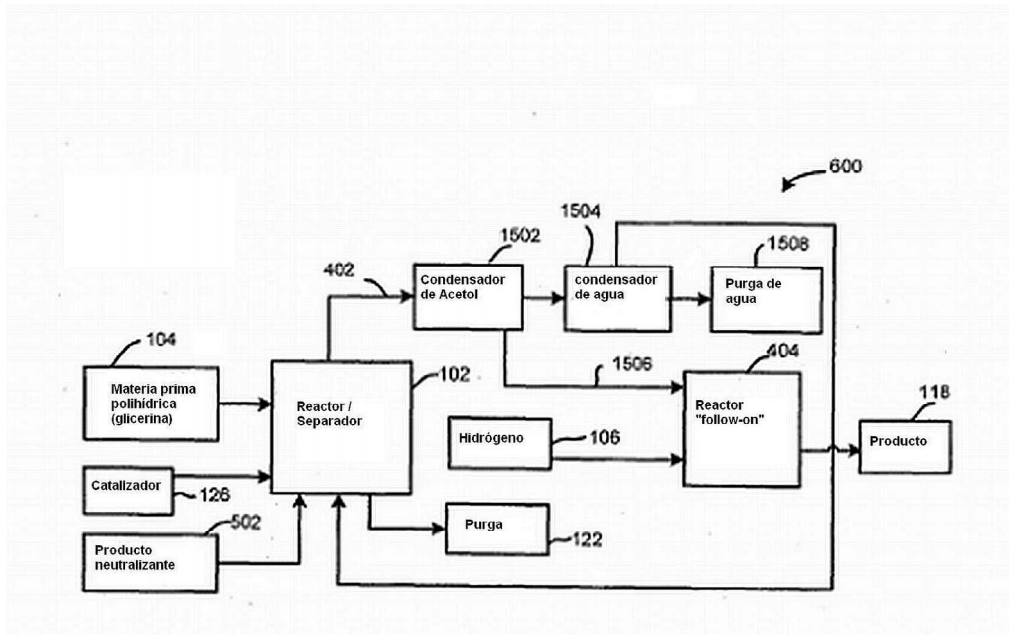


FIG. 15

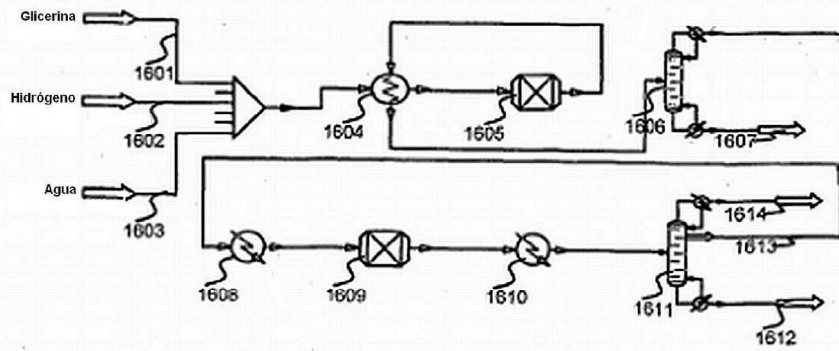


FIG. 16