

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 501 391**

51 Int. Cl.:

C07C 29/145 (2006.01)
C07C 29/60 (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
C07C 45/52 (2006.01)
C07C 49/17 (2006.01)
C09K 3/18 (2006.01)
C09K 5/20 (2006.01)
C12C 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2005 E 10184192 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2298721**

54 Título: **Procedimiento para producir una composición anticongelante que contiene alcoholes inferiores y glicerol a través de alcoholísis de un glicérido**

30 Prioridad:

25.03.2004 US 556334 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.10.2014

73 Titular/es:

SUPPES, GALEN J. (33.3%)
4009 Day Flower Court
Columbia MO 65203, US;
SUTTERLIN, WILLIAM RUSTY (33.3%) y
DASARI, MOHANPRASAD A. (33.3%)

72 Inventor/es:

SUPPES, GALEN J.;
SUTTERLIN, WILLIAM RUSTY y
DASARI, MOHANPRASAD A.

74 Agente/Representante:

URÍZAR BARANDIARAN, Miguel Ángel

ES 2 501 391 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**5 **1. Campo de la invención**

10 **[0001]** Esta invención está relacionada en general con un proceso para el procesamiento con valor añadido de grasas y aceites para obtener glicerina y derivados de la glicerina. Más particularmente, el proceso convierte glicerina en acetol y/o propilenglicol, que también es conocido como 1,2 propanodiol. El proceso produce anticongelante basado en glicerina.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 **[0002]** El procesado convencional de la glicerina natural a propanodiolos utiliza un catalizador, por ejemplo, como se describe en las patentes estadounidenses 5.616.817, 4.642.394, 5.214.219 y US 5.276.181. Estas patentes describen la hidrogenación satisfactoria de glicerina para formar propanodiolos. Ninguno de los procesos mostrados por estas patentes proporciona una mezcla producto de reacción directo que sea adecuada para usar como anticongelante. Ninguno proporciona condiciones de proceso y reacciones que optimicen adecuadamente la mezcla producto de reacción resultante para uso directo como anticongelante. Ninguno aborda el uso de materia prima glicerina natural bruta sin refinar, y ninguno de estos procesos se basa en destilación reactiva.

20 **[0003]** La patente 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 25 100 a 700 bares y una temperatura variable de 180 °C a 270 °C. Las condiciones de proceso preferidas incluyen una presión de desde 200 a 325 bares y una temperatura de desde 200 °C a 250 °C. Las presiones inferiores dan 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.

30 **[0004]** 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. 35 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 40 que los rendimientos del proceso pueden ser alterados usando diferentes catalizadores, por ejemplo, donde el rendimiento de propanodiolos se puede ajustar desde 0 % a 36 % basándose en el peso declarado del reactivo glicerina.

[0005] 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 de agua o alcohol, y éste 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 alcohólicos pueden variar desde 0 % a 13 % de productos hidrocarbureados en la mezcla de reacción en porcentajes molares, y los propanodiolos de 27 % a 80 %. El rendimiento de conversión de la glicerina se varía desde el 6 % al 100 %.

[0006] DE 43 02 464 A1 describe hidratar la glicerina en presencia de un catalizador heterogéneo que comprende un metal elemental, una sal metálica, un óxido metálico y/u otro compuesto metálico y/o una aleación de un metal del subgrupo I y/u VIII del sistema periódico a 1,2-propanodiol. EP 0 544 157 A2 describe un método para producir 1,2- propilenglicol reaccionando hidrogenolíticamente dihidroxiacetona con un catalizador a 1,2-propilenglicol en un solo paso. GB 490.211 hace referencia a un método de conversión de alcoholes polihídricos alifáticos a alcoholes de menor peso molecular. Montassier C. y col. ("Conversión de polioles mediante catálisis heterogénea en fase líquida sobre metales", Heterogenous Catalysts and Fine Chemicals, 1988, páginas 165-170) describe la conversión de polioles a una presión de 10 MPa y 3 MPa. Otro método catalítico más de hidrogenar glicerina se describe en EP 0 523 015 A2 y en JP 2001-0073542 A. No obstante, estos métodos aún tienen ciertos inconvenientes.

RESUMEN

[0007] De acuerdo con la invención, se describe un proceso para producir anticongelante. El anticongelante se puede mezclar con agua para usar como líquido de radiador para vehículos o como fluido intercambiador de calor en un edificio. El proceso para producir anticongelante a partir de un subproducto de glicerina bruta de la alcoholólisis de un glicérido por un alcohol alquílico C₁ a C₄, comprende los pasos de: neutralizar la glicerina bruta para conseguir un pH entre 5 y 12, separar el alcohol C₁ a C₄ y el agua de la glicerina bruta de forma que las concentraciones conjuntas de agua y alcoholes C₁ a C₄ sean inferiores al 5 % (en peso); y poner en contacto la glicerina bruta separada con un catalizador de hidrogenación e hidrógeno a una presión de entre 1 y 20 bares y a una temperatura entre 100 °C y 290 °C durante un período de tiempo suficiente para alcanzar una conversión de la glicerina de entre 60 y 90 %.

[0008] El catalizador puede ser un catalizador heterogéneo, tal como paladio, níquel, rodio, cobre, zinc, cromo y combinaciones de los mismos.

[0009] Materias primas que contienen glicerina pueden incluir las que se producen a partir de recursos biorrenovables, tales como aceites vegetales y especialmente aceite de soja. De acuerdo con la invención, la materia prima se suministra como el subproducto de glicerina bruta de la alcoholólisis de un glicérido por un alcohol alquílico C₁ a C₄. Los productos de reacción del proceso descrito pueden ser suministrados para uso directo como anticongelante, y además como producto descongelante, o producto para evitar la formación de hielo, o los productos de reacción pueden ser mezclados con otros materiales para dicho uso. Un producto típico de esta naturaleza puede contener sobre producto seco desde alrededor de 0,5 % a alrededor de 60 % de glicerina, y desde alrededor de 20 % a alrededor de 85 % de propilenglicol. Otros productos pueden contener sobre producto seco desde alrededor de 10 % a alrededor de 35 % de glicerina, desde alrededor de 40 % a alrededor de 75 % de

propilenglicol, y desde alrededor de 0,2 % a alrededor de 10 % de alcohol alquílico C₁ a C₄. Dependiendo de la naturaleza de la materia prima, también puede estar presente desde alrededor de 1 % a 15 % en peso de un residuo subproducto de la reacción para convertir la glicerina.

5 **[0010]** El proceso inventivo para producir anticongelante a partir de un subproducto de glicerina bruta de la alcoholólisis de un glicérido por un alcohol alquílico C₁ a C₄ comienza con un paso de neutralización de la materia prima glicerina bruta para conseguir un pH entre 5 y 12. El alcohol C₁ a C₄ y el agua se separan de la materia prima glicerina bruta de forma que las concentraciones conjuntas de agua y alcohol C₁ a C₄ sean inferiores a 5 % (en peso). La glicerina bruta separada se pone en contacto con un catalizador de hidrogenación e hidrógeno a una presión de entre 1 y 20 bares y a una temperatura entre 100 °C y 290 °C durante un período de tiempo suficiente para conseguir una conversión de la glicerina de entre 60 y 90 %.

10 **[0011]** Un proceso para convertir la glicerina a propilenglicol puede ser interrumpido limitando o eliminando el reactivo hidrógeno. Esto da lugar a la producción de acetol y/o aldehído láctico. Estos productos pueden ser suministrados como materia prima para una ulterior reacción catalizada con hidrógeno para completar la conversión a propilenglicol. El proceso de convertir acetol o aldehído láctico a propilenglicol tiene elevada selectividad. Un acetol o materia prima conteniendo aldehído láctico con menos del 50 % en peso de agua se puede combinar con un catalizador que es capaz de hidrogenar acetol y/o aldehído láctico para formar una mezcla de reacción. La mezcla de reacción puede ser calentada a una temperatura variable de 50° a 250 °C durante un intervalo de tiempo de reacción variable de 0 a 24 horas a una presión variable de 1 y 25 bares. El tiempo de reacción también puede ser superior a 0,5 horas. El acetol o la materia prima conteniendo aldehído láctico usado en el paso de combinación puede contener de 0 % a 35 % en peso de agua en el acetol. El catalizador usado en el paso de combinación puede ser un catalizador heterogéneo seleccionado del grupo que consiste de paladio, níquel, rodio, cobre, zinc, cromo y combinaciones de los mismos. La temperatura usada en el paso de calentamiento puede variar de 150 °C a 220 °C. La presión usada en el paso de calentamiento puede variar de 10 a 20 bares.

25 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0012]

30 La **Fig. 1** es un diagrama de bloques esquemático que ilustra el reactor - separador preferido con un reactor, condensador, y depósito de condensados, y reciclado del hidrógeno sin reaccionar.

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

La **Fig. 3** es un esquema de la realización alternativa en dos pasos propuesta para convertir la glicerina a acetol y luego convertir el acetol a propilenglicol.

35 La **Fig. 4** es un esquema del mecanismo de reacción propuesto para la conversión de acetol a propilenglicol a través del producto intermedio aldehído láctico.

La **Fig. 5** es un esquema de la realización alternativa en dos pasos propuesta para convertir la glicerina a acetol y luego convertir el acetol a propilenglicol donde se usa hidrógeno para el primer reactor a una presión inferior y luego el hidrógeno se comprime para usarlo en el segundo reactor.

40 La **Fig. 6** es un esquema de la realización alternativa en dos pasos propuesta para convertir la glicerina en acetol y luego convertir el acetol en 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.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS Y DE OTROS EJEMPLOS QUE NO PERTENECEN A LA INVENCIÓN

5 [0013] Para ilustrar los antecedentes de la invención, ya se habrá mostrado y descrito un proceso para producir
alcoholes inferiores a partir de materia prima glicerina para proporcionar anticongelantes basados en glicerina y/o
basados en propilenglicol. Los alcoholes inferiores incluyen, por ejemplo, acetol y propilenglicol. Los usos preferidos
de las mezclas producto de reacción que se derivan del proceso incluyen pero no están limitados a aplicaciones de
fluidos descongelantes, fluidos para evitar la formación de hielo, y anticongelantes. Estos usos de los
10 anticongelantes basados en glicerina y/o basados en propilenglicol desplazan el uso del 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 el reemplazo del etilenglicol o de la glicerina por el
propilenglicol.

15 Equipo para la preparación por separación reactiva de anticongelante a partir de polialcoholes como la glicerina

[0014] Un método para preparar anticongelante a partir de la glicerina, que no forma parte de la invención, incluye la
reacción a una temperatura que varía desde 150° a 250 °C y en algunas realizaciones esta temperatura es más
20 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 atmósferas y en algunas realizaciones esta presión es más preferiblemente entre 5 y 18
atmósferas. 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 realizaciones ésta es más preferiblemente entre 25° y
25 60 °C.

[0015] 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
30 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
35 reciclado de hidrógeno 108.

[0016] 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
40 catalizadores residuales de biodiésel, 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.

[0017] 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. 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. 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.

[0018] 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.

[0019] 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 polioliol, por ejemplo, glicerina, sorbitol, azúcares de 6 átomos de carbono, azúcares de 12 átomos de carbono, almidones y/o celulosa.

[0020] 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 en otro proceso como se muestra en la Fig. 3. Además de los reactivos, el material en el reactor separador 102 puede contener agua, sales, o residuos de catalizador de procesos anteriores.

[0021] 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. 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.

[0022] 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.

[0023] Una clase preferida de catalizador 124 es 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 Cr_2O_3 pueden variar desde alrededor del 30-80 % en peso de CuO y 20-60 % en peso de Cr_2O_3 . Son preferidas las composiciones de catalizador que contienen 40-60 % en peso de cobre y 40-50 % en peso de cromo.

[0024] 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. Se sabe que el uso de bario y manganeso 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 Cr_2O_3 , 0-10 % en peso de óxido de bario y 0-5 % en peso de óxido de manganeso.

Mecanismo de reacción

[0025] De acuerdo con un mecanismo propuesto por Montassier y col., en Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals (1988), p. 165-170, 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.

[0026] 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.

[0027] 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 (NO FORMA PARTE DE LA INVENCION)

Confirmación del mecanismo de reacción

[0028] 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 bares usando el mismo catalizador.

5 **[0029]** 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 era
10 predominante a temperaturas de reacción inferiores en el rango de desde 50 °C a 150 °C (ver el Ejemplo 8 más adelante).

[0030] 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.

15 **EJEMPLO 2 (PARTE DE LA INVENCIÓN DONDE SE INDICA)**

Deshidratación e hidrogenación simultánea

Usando varios catalizadores y mezclas reactivas

20 **[0031]** 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.

25 **[0032]** 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 1379 kPa (200 psig). El reactor era un reactor cerrado que estaba relleno con 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
30 en las condiciones en que se recibieron.

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 **[0033]** 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.

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 (q)	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

10 **[0034]** 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.

15 **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 **[0035]** 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 m²/g de área superficial, 45 % de CuO, 47 % de Cr₂O₃, 3,5 % de MnO₂ y 2,7 % de 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

[0036] 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 m²/g de área superficial, 45 % de CuO, 47 % de Cr₂O₃, 3,5 % de MnO₂ y 2,7 % de BaO. La Tabla 5 resume el rendimiento con mayor contenido inicial de agua usando un pequeño sistema de destilación reactiva.

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

10

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

[0037] 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 fluidiza por el hidrógeno que entra por la línea 108. La agitación convencional también puede favorecer el contacto del hidrógeno con el líquido.

[0038] Para hacer anticongelante, las condiciones de proceso solamente 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.

[0039] 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, catalizadores solubles, y otra materia orgánica que están presentes 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.

[0040] 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 %.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] 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 las menores viscosidades a temperaturas más elevadas para identificar las mejores condiciones de filtración.

[0044] Una realización de la invención para procesar la glicerina bruta a anticongelante en la realización del refinado de los glicéridos de ácidos grasos, sigue un proceso de alcoholisis de alcoholes alquílicos C₁ a C₄. 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 C₁ a C₄ y el agua se separan por destilación de la glicerina bruta, de tal forma que las concentraciones conjuntas de agua y alcoholes C₁ a C₄ 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 propanodiolos, 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 bares y a una temperatura que varía desde 100° a 290 °C hasta que se consiga una conversión de la glicerina entre 60 % y 90 %.

[0045] La separación del alcohol C₁ a C₄ 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 C₁ a C₄ 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 la hidrogenación ya que el agua favorece la hidrogenación en presencia de determinados catalizadores.

[0046] La cantidad de materia orgánica en la materia prima polihídrica es prácticamente dependiente de la grasa o el 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 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 en alcohol alquílico C₁ a C₄ residual en la materia prima se libera por evaporación para conseguir concentraciones 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.

[0047] 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 heterogéneos 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 bares, 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.

[0048] 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 de 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 unas 28 atmósferas o bares, aunque también permiten que el propilenglicol destile de la solución a estas temperaturas. Incluso así, algunas realizaciones no están limitadas para 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 bares) mientras que la mayoría de otros procesos para producir productos similares requieren presiones mucho más elevadas.

5 **[0049]** Mediante estos procedimientos, la glicerina también puede ser hidrogenolizada a 1, 2 y 1, 3 propanodiol. El 1, 3 propanodiol puede ser separado, opcionalmente, de esta mezcla por métodos conocidos en la ciencia y usado como monómero mientras que la glicerina y los propanodiol restantes se utilizan preferiblemente como anticongelantes.

Composición del producto anticongelante a partir de glicerina de instalación de biodiésel

10 **[0050]** El biodiésel 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 biodiésel convencional, el catalizador de metoxilación se elimina preferiblemente por filtración de un 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 biodiésel. Estos procesos son compatibles con la operación discontinua o continua. Se pueden
15 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 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
20 partir de la glicerina natural bruta subproducto de la alcoholisis de alcoholes alquílicos C₁ a C₄ de un glicérido, el producto más preferido también contiene 0,2 % a 10 % de alcohol alquílico C₁ a C₄ y 0 a 5 % de sal del catalizador de alcoholisis neutralizado (más preferiblemente de 0,2 a 5 % de sal).

[0051] 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.
25 El anticongelante puede contener de 1 % a 15 % de este subproducto residual.

[0052] 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.

[0053] Cuando la reacción se lleva a cabo sin hidrógeno, se formará acetol. Esta mezcla puede posteriormente (o en paralelo) hacerse 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.
30

[0054] Los procesos y procedimientos descritos en este texto son generalmente aplicables a la glicerina refinada así como a la glicerina bruta.

[0055] El catalizador usado para la mayor parte del desarrollo del proceso fue un catalizador en polvo Sud-Chemie con 30 m²/g de área superficial, 45 % de CuO, 47 % de Cr₂O₃, 3,5 % de MnO₂ y 2,7 % de BaO. También se usó un catalizador en tabletas Sud-Chemie con 49 % de CuO, 35 % de Cr₂O₃, 10 % de SiO₂ y 6 % de BaO.
35

EJEMPLO 3 (NO FORMA PARTE DE LA INVENCION)

40 Procesado de subproducto de biodiésel

[0056] Se usó glicerina bruta obtenida como subproducto de la industria del biodiésel en vez de glicerina refinada. El biodiésel 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 siguiente Tabla 6 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 6: 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

Separación reactiva para preparar acetol y otros alcoholes.

[0057] Como alternativa a la reacción para formar propilenglicol usando el equipo de proceso 100 mostrado en la Fig. 1, la Fig. 4 muestra una versión modificada del equipo de proceso que se ha descrito anteriormente. El equipo de proceso 400 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.

[0058] En general, el equipo de proceso 400 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 bares.

[0059] 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 varía 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 bares, y ésta es más preferiblemente de 0,5 a 3 bares. La materia prima puede contener de 0 % a 50 % y más preferiblemente de 0 a 15 % de agua en peso.

[0060] 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 realizaciones incluyen procesos para producir una gama de productos que incluyen pero no están limitados a 1,3 propanodiol y acroleína.

[0061] La Fig. 4 muestra el tipo de proceso 400 para la conversión selectiva de glicol a acetol. En la Fig. 4, 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. 4 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* 404 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 406 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 después del reactor *follow-on* 404 si el reactor *follow-on* 404 trabaja como reactor en fase vapor.

10 **[0062]** Cuando el equipo de proceso 400 está trabajando en el modo de producir producto propilenglicol 118, un bucle de reciclado de hidrógeno 412 recicla el exceso de hidrógeno del reactor *follow-on* 404. 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 varía de 0,2 a 24 horas y más preferiblemente varía de 1 a 6 horas.

15 **[0063]** El acetol que se entrega a través de la línea intermedia 402 al condensador 112 se desvía de forma óptima a través de la válvula de tres vías 408 para proporcionar un producto acetol 410.

EJEMPLO 4 (NO FORMA PARTE DE LA INVENCION)

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

[0064] Se hizo reaccionar glicerina en presencia de un 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 en que se recibió 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.

30 **[0065]** Las tablas siguientes presentan la composición del producto final en el Paso 1 y Paso 2

Tabla 7. 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

EJEMPLO 5 (NO FORMA PARTE DE LA INVENCION)

5 **Procesado discontinuo frente a semicontinuo**

[0066] 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 recubriendo el catalizador que no era soluble en agua.

[0067] 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 y selectividades más altos 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.

[0068] Los catalizadores cobre cromo usados en este Ejemplo Ilustrativo se usaron en las condiciones en que se recibieron.

<p>Tabla 8. 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</p>
<p>Condiciones de reacción:</p> <p>Presión de reacción - 98 kPa (vacío)</p> <p>Temperatura de reacción - 240 °C</p> <p>Tiempo de reacción completa - 2 h</p> <p>Velocidad de alimentación de glicerina – 33,33 g/h para Reacciones semicontinuas</p>
<p>Se llevaron a cabo las siguientes tres reacciones:</p> <p>RXN 8.1 - Reacción semicontinua a 5 % de carga de catalizador</p> <p>RXN 8.2 - Reacción semicontinua a 2,5 % de carga de catalizador</p> <p>RXN 8.3 - Reacción discontinua a 5 % de carga de catalizador</p>

[069] Los siguientes son los datos de la reacción de RXN 8.1: Carga inicial de glicerina, 54,29; Glicerina en el destilado, 4,91; Residuo, 3,80; y Cantidad de glicerina reaccionada, 49,38 todo en gramos. La glicerina reaccionó como se describe en la Tabla 9.

Tabla 9. 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

[0070] Los siguientes son los datos de la reacción de RXN 8.2: Carga inicial de glicerina, 52,8; Glicerina en el destilado, 3,85; Residuo, 4,91; y Cantidad de glicerina reaccionada, 48,95 todo en gramos. La glicerina reaccionó como se describe en la Tabla 10.

5

Tabla 10. 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

[0071] Los siguientes son los datos de la reacción de RXN 8.2: Carga inicial de glicerina, 42,48; Glicerina en el destilado, 3,64; Residuo, 5,68; y Cantidad de glicerina reaccionada, 33,16 todo en gramos. La glicerina reaccionó como se describe en la Tabla 11.

10

Tabla 11. 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

[0072] Como se describe en los siguientes ejemplos, se realizaron varios estudios para evaluar la capacidad de controlar el residuo problema.

15 EJEMPLO 6 (NO FORMA PARTE DE LA INVENCION)

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

[0073] 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 12 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 en que se recibió.

25

Tabla 12. 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 (NO FORMA PARTE DE LA INVENCION)

5 **Control del residuo por carga de catalizador**

[0074] 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 13 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. Además, la selectividad disminuye con el aumento de la producción de glicerina sobre una carga fija de catalizador en el reactor.

10

[0075] El catalizador cobre cromo usado en este Ejemplo Ilustrativo se usó en las condiciones en que se recibió.

Tabla 13. 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 (NO FORMA PARTE DE LA INVENCION)

Regeneración del catalizador

5

[0076] Este ejemplo ilustra la estabilidad del catalizador cobre cromo para la formación de propilenglicol a partir de acetol. Las siguientes 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 una 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 14. Estos datos ilustran la capacidad para reutilizar un catalizador para la hidrogenación del acetol.

10

15

[0077] 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.

	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

20 EJEMPLO 9 (NO FORMA PARTE DE LA INVENCION)

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

[0078] 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 % de CuO y 45 % de Cr₂O₃ tiene mejores

25

5 propiedades de reutilización que otro catalizador en polvo de 30 m²/g de área superficial, 45 % de CuO, 47 % de Cr₂O₃, 3,5 % de MnO₂ y 2,7 % de BaO. Para el catalizador en polvo con 54 % de CuO y 45 % de Cr₂O₃, los datos de la Tabla 24 demuestran que la velocidad de formación de residuo es similar a la del catalizador en polvo con 30 m²/g de área superficial, 45 % de CuO, 47 % de Cr₂O₃, 3,5 % de MnO₂ y 2,7 % de BaO (Tabla 14). Los datos de la Tabla 16 demuestran que el catalizador con 54 % de CuO y 45 % de Cr₂O₃ se puede usar repetidamente (a escala de laboratorio, 1-3 % del catalizador no se recuperó de reacción a reacción). Los datos de la Tabla 17 demuestran que la reutilización es más difícil con el catalizador con 45 % de CuO, 47 % de Cr₂O₃, 3,5 % de MnO₂ y 2,7 % de BaO.

Tabla 15. 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 % de CuO, 45 % de Cr₂O₃. Eso compara el catalizador de la Tabla 13 que es un catalizador en polvo con 30 m²/g de área superficial, 45 % de CuO, 47 % de Cr₂O₃, 3,5 % de MnO₂ y 2,7 % de BaO. Las reacciones fueron semicontinuas

Catalizador – 1,25 g de polvo de Cu/Cr sin reducir, catalizador en polvo con 54 % de CuO, 45 % de Cr₂O₃.

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 16. Efecto de la reutilización sobre el catalizador en polvo con 54 % de CuO y 45 %. El catalizador se carga al 5 % y no está reducido.

Catalizador - 2,5 g de Cu/Cr sin reducir, catalizador en polvo con 54 % de CuO y 45 % de Cr₂O₃. 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 17. Efecto de la reutilización sobre el catalizador en polvo con 30 m ² /g área superficial, 45 % de CuO, 47 % de Cr ₂ O ₃ , 3,5 % de MnO ₂ y 2,7 % de 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 %

[0079] Los dos catalizadores en las condiciones iniciales actuaron aproximadamente igual para la reacción de formación de acetol; sin embargo, el catalizador con 45 % de CuO, 47 % de Cr₂O₃, 3,5 % de MnO₂ y 2,7 % de BaO a una carga inferior al 5 % formó un tipo de residuo diferente que era más resistente a la recuperación del catalizador.

5 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 **[0080]** Para el catalizador con 54 % de CuO y 45 % de Cr₂O₃, 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 varias 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 **[0081]** En el caso del catalizador con 45 % de CuO, 47 % de Cr₂O₃, 3,5 % de MnO₂ y 2,7 % de 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 % de CuO y 45 % de Cr₂O₃ produjo un residuo que es sólido a temperatura ambiente.

20 **[0082]** 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.

EJEMPLO 10 (NO FORMA PARTE DE LA INVENCION)

Mecanismo del aldehído láctico.

30 **[0083]** 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 18 muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre la formación de propilenglicol a partir del acetol. Los datos ilustran que 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.

5

Tabla 18. 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

[0084] La Tabla 19 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.

10

Tabla 19. 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

[0085] 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.

Tabla 20. 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

15

Separación de reactivos con arrastre por gas

[0086] El uso del reactor separador 102 es muy efectivo para convertir la glicerina en acetol como ilustran 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.

[0087] El enfoque más preferido evita trabajar 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.

[0088] 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.

[0089] 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 bares, más preferiblemente entre 0,5 y 30 bares, y más preferiblemente entre 0,8 y 5 bares.

[0090] Para conseguir conversiones más altas para el 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 primer reactor, más preferiblemente la presión parcial de hidrógeno es al menos cuatro veces la presión parcial de hidrógeno en el primer reactor.

[0091] Las temperaturas respectivas del primer y segundo reactores son preferiblemente superiores al punto de ebullición normal del primer producto.

[0092] 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 del 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 predomine el craqueo catalítico sin hidrógeno, por ejemplo, a una presión inferior a 50 bar, mientras la reacción está en marcha.

[0093] La Fig. 5 muestra una realización que implementa estos conceptos. El equipo de proceso 500, muestra el proceso donde se comprime el hidrógeno para proseguir a la segunda reacción. En la Fig. 5, se mantiene la misma numeración con respecto a elementos idénticos como se muestra en la Fig. 4. El proceso de reacción avanza como

se describe con respecto a la Fig. 4, excepto que se aplica gas de arrastre hidrógeno a baja presión 502 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 504, que presuriza los vapores a una presión adecuadamente superior 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.

[0094] La Fig. 6 muestra otra realización, la del equipo de proceso 600. En la Fig. 6, se mantiene la misma numeración con respecto a elementos idénticos como se muestra en la Fig. 5. En el equipo de proceso 600, el efluente a través de la línea superior intermedia 402 se aplica a una serie de condensadores 602, 604 que disminuyen en sus temperaturas relativas para condensar primero el acetol en el condensador de acetol 604 y luego el agua en el condensador de agua 604. El acetol condensado se aplica a la línea 606, 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 608.

[0095] 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" hidrocraqueo y/o hidrogenolisis pero suficientes para detener la desactivación del catalizador.

[0096] 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.

Aplicabilidad a mecanismos de reacción más amplios

[0097] El proceso que se ha mostrado y descrito se ha demostrado que es 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.

[0098] 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 un primer producto (por ejemplo, acetol) que tiene un punto de ebullición a una temperatura al menos 20 °C inferior a la del reactivo.

[0099] 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 está a una temperatura al menos 20 °C inferior a la del reactivo. La 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 bares.

[0100] 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 que favorece la primera reacción.

[0101] 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 bares.

[0102] El proceso incluye el uso en configuraciones de reactor apropiadas, tales como el equipo de proceso 100, 400, 500 y/o 600 tratados anteriormente.

R9-J-B8-757-CB9G

- 5 **1.** Un proceso para producir anticongelante a partir de un subproducto de glicerina bruta de la alcoholólisis de un glicérido por un alcohol alquílico C₁ a C₄, que comprende los pasos de:
- 10 neutralizar la glicerina bruta para conseguir un pH entre 5 y 12,
separar el alcohol C₁ a C₄ y el agua de la glicerina bruta de forma tal que las concentraciones conjuntas de agua y alcohol C₁ a C₄ sean inferiores al 5 % (en peso); y poner en contacto la glicerina bruta separada con un catalizador de hidrogenación e hidrógeno a una presión de entre 1 y 20 bares y a una temperatura entre 100 °C y 290 °C durante un período de tiempo suficiente para conseguir una conversión de la glicerina de entre 60 y 90 %.
- 15 **2.** El proceso acorde a la reivindicación 1 en el que separar el alcohol C₁ a C₄ y el agua se consigue mediante separación por evaporación a una temperatura superior a 60 °C.
- 3.** El proceso acorde a la reivindicación 1 en el que separar el alcohol C₁ a C₄ y el agua se consigue mediante difusión térmica.
- 20 **4.** El proceso acorde a la reivindicación 1, incluyendo los pasos posteriores de:
- neutralizar la glicerina con una sal adsorbente para formar una sal sustancialmente insoluble y separar las sales sólidas generadas durante la neutralización de los líquidos.
- 25 **5.** El proceso acorde a la reivindicación 1 en el que dicho catalizador de hidrogenación contiene al menos un metal del grupo que consiste de paladio, níquel, zinc, cobre, platino, rodio, cromo, y rutenio.

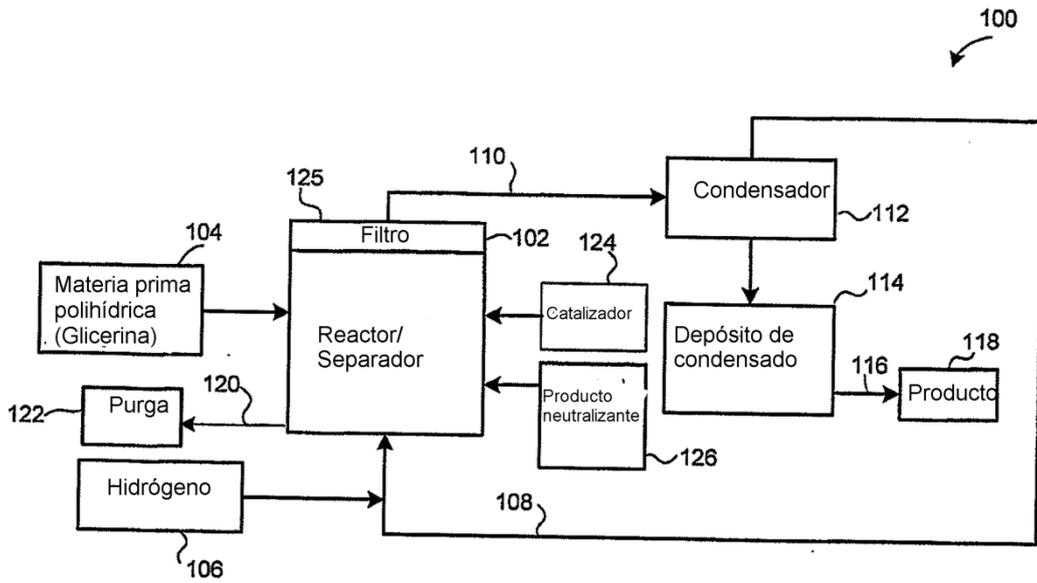


FIG. 1

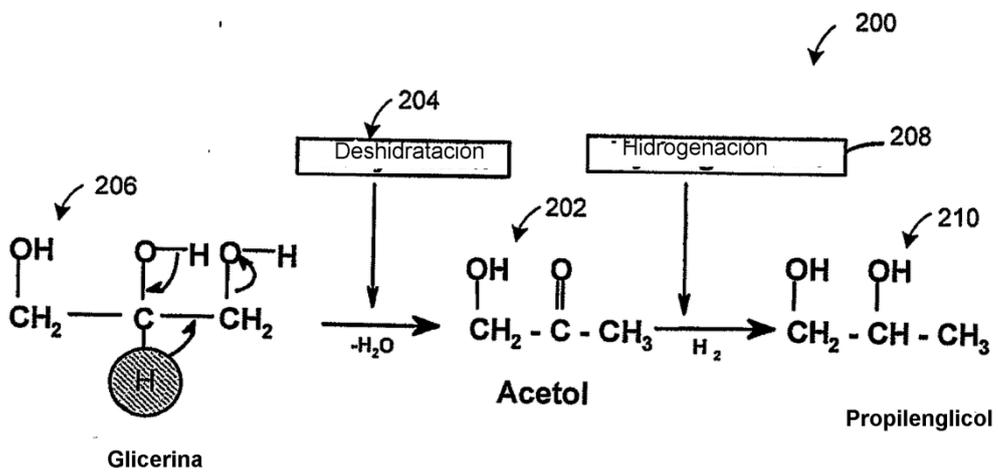


FIG. 2

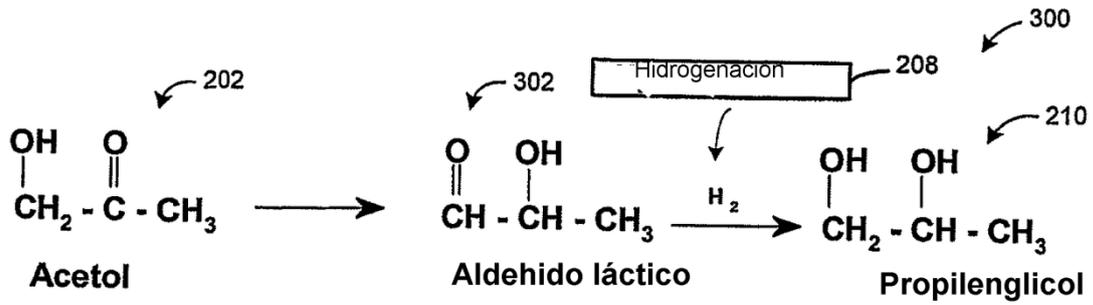


FIG. 3

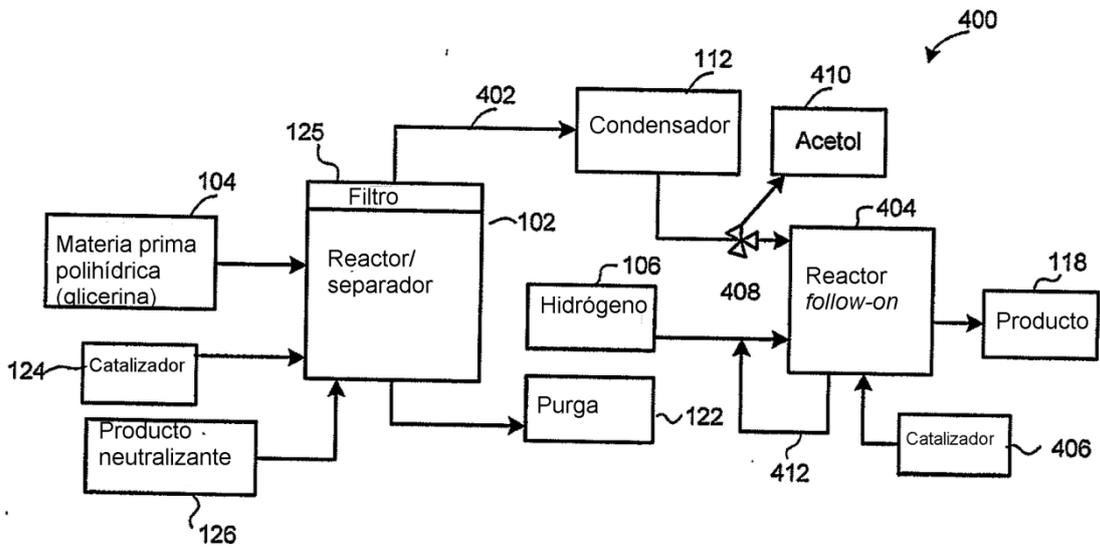


FIG. 4

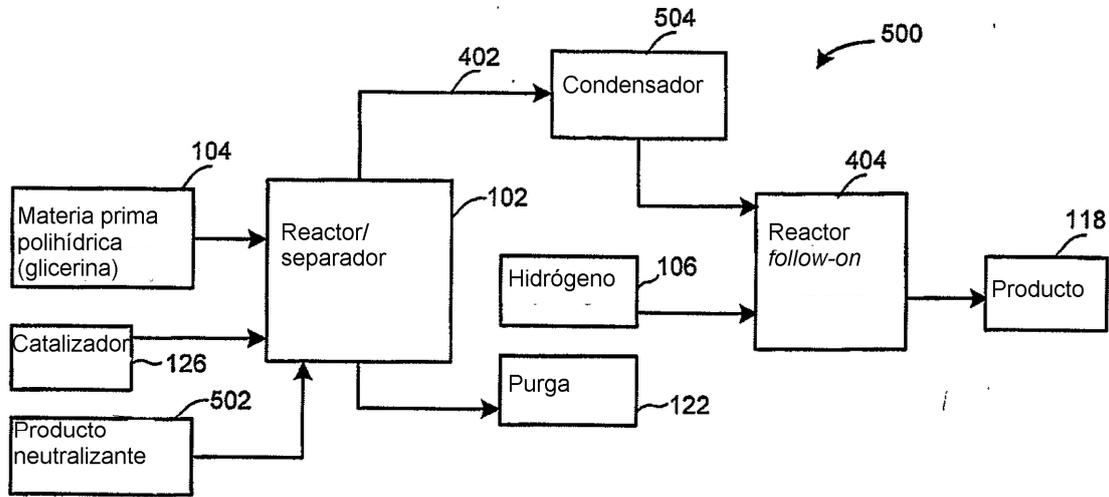


FIG. 5

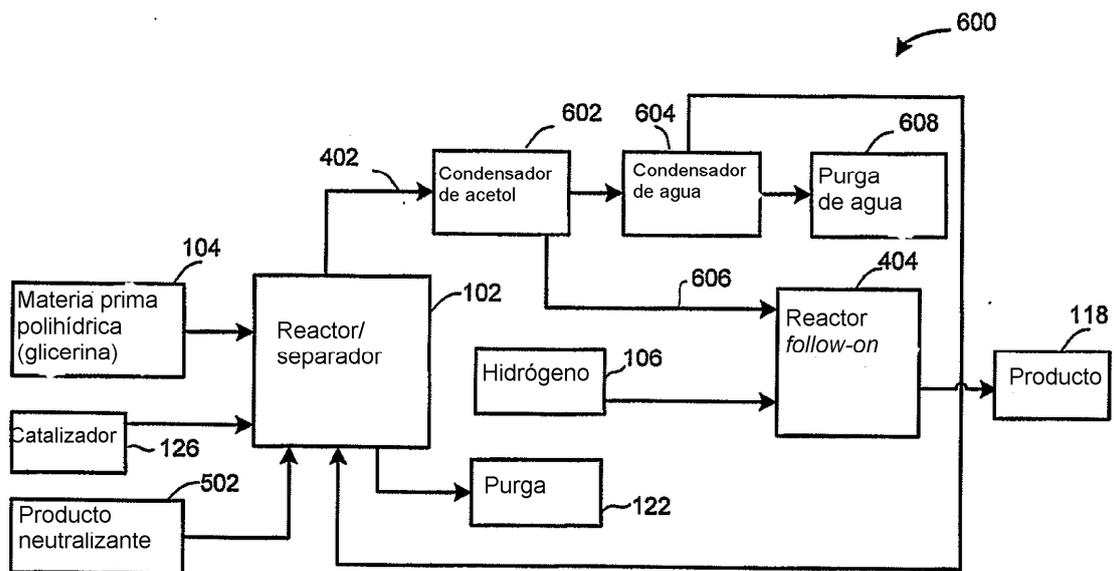


FIG. 6

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante quiere únicamente ayudar al lector y no forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha puesto un gran cuidado en su concepción, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEB declina toda responsabilidad a este respecto.

5

Documentos de patente que se citan en la descripción

- US 5616817 A [0002] [0003]
- US 4642394 A [0002] [0004]
- US 5214219 A [0002] [0005]
- US 5276181 A [0002] [0005]
- DE 4302464 A1 [0006]
- EP 0544157 A2 [0006]
- GB 490211 A [0006]
- EP 0523015 A2 [0006]
- JP 2001073542 A [0006]
- US 10420047B [0021]

Literatura no-patente que se cita en la descripción

- **MONTASSIER C. et al.** Polyol Conversion by Liquid Phase Heterogeneous Catalysis Over Metals. Heterogeneous Catalysis And Fine Chemicals, 1988, 165-170 [0006]
- **MONTASSIER et al.** Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, 1988, 165-170 [0025]

10