

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 714**

51 Int. Cl.:

C07C 29/132 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

C07C 29/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2007 E 07787665 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2043983**

54 Título: **Procedimiento para la hidrogenación de glicerol a propilenglicol**

30 Prioridad:

26.07.2006 GB 0614823

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

14.01.2015

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY DAVY TECHNOLOGIES
LIMITED (100.0%)
10 Eastbourne Terrace
London W2 6LG, GB**

72 Inventor/es:

TUCK, MICHAEL WILLIAM MARSHALL

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 526 714 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

Procedimiento para la hidrogenación de glicerol a propilenglicol

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrogenación en fase vapor de 1,2,3-propanotriol, también conocido como glicerol. Más particularmente, se refiere a un procedimiento que minimiza los requisitos de circulación de hidrógeno mientras se mantiene una alta selectividad y conversión.
- 10 **[0002]** El glicerol está disponible en grandes cantidades y se prevé que el suministro de glicerol se incrementará ya que es un subproducto de procedimientos que se está convirtiendo cada vez en más atractivo ya que se basa en productos naturales tales como aceites y grasas como materiales de partida. Los ejemplos de aceites y grasas incluyen el aceite de palma, aceite de colza, sebo de vacuno y similares.
- 15 **[0003]** Sin embargo, aunque el glicerol está disponible en grandes cantidades, sus usos actuales están limitados en volumen. Por tanto, es deseable proporcionar procedimientos que permitan que el glicerol sea convertido en materiales útiles. Por lo tanto, se entenderá que los procedimientos de acoplamiento aguas abajo que utilizan glicerol como materia prima para procedimientos que tienen el glicerol como subproducto ofrecen ventajas económicas. De este modo, procedimientos a los que podría acoplarse un reactor de glicerol, incluyen unidades de biodiesel y separadores de grasa, tales como unidades de alimentación a las plantas de detergentes naturales y similares.
- 20 **[0004]** Aunque el glicerol no tiene usos que vayan a la par con su disponibilidad, puede convertirse en 1,2-propanodiol y 2-propanol que son materiales valiosos que tienen diversas aplicaciones. Por lo tanto, cualquier nuevo procedimiento que utilice glicerol como materia prima sirve para mejorar la economía de los procedimientos que tienen el glicerol como un subproducto, tales como unidades de biodiesel, separadores de grasa y similares.
- 25 **[0005]** Se han propuesto varios procedimientos para realizar la conversión de glicerol al 1,2-propanodiol.
- 30 **[0006]** En el documento US 5426249, se describe un procedimiento en el que una corriente gaseosa de glicerol se deshidrata a acroleína. A continuación, la acroleína se condensa y se hidrata a 3-hidroxi-propanal que después se somete a hidrogenación en fase líquida. Este procedimiento con múltiples etapas permite la obtención simultánea de 1,2- y 1,3-propanodiol.
- 35 **[0007]** El documento US5214219 describe un procedimiento en el que el glicerol se convierte en 1,2-propanodiol y 1,2-etanodiol. En este procedimiento, la hidrogenación del glicerol se lleva a cabo en fase líquida en presencia de un catalizador de cobre/zinc y a una temperatura de aproximadamente 220°C.
- 40 **[0008]** Un procedimiento alternativo para la hidrogenación en fase líquida de glicerol se describe en el documento US5616817. El procedimiento, que se dirige a la producción de 1,2-propanodiol, requiere que el glicerol tenga un contenido de agua de no más del 20% en peso. La hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende cobalto, cobre, manganeso y molibdeno.
- 45 **[0009]** Chaminand et al. Green Chem. 6, (2004) 359-361 describe un procedimiento en el que el glicerol se hidrogena en la fase líquida usando un catalizador de metal soportado. En las condiciones del procedimiento de 180°C y 85 bar, la velocidad de reacción es lenta logrando sólo el 20% de conversión después de 168 horas.
- 50 **[0010]** Un procedimiento alternativo se describe en Desari et al Catalysis A281, (2005) 225-231 en el que se utiliza un catalizador de cobre/cromo para la hidrogenación en fase líquida de glicerol. Sin embargo, la conversión fue baja observando tasas de conversión de menos del 30%. Se sugiere que esto es debido a que el catalizador queda desactivado y se requiere la reactivación del catalizador entre las pruebas.
- 55 **[0011]** Los documentos DE4302464 y DE524101 describen en detalle procedimientos en fase líquida para la producción de 1,2-propanodiol a partir de glicerol. Mientras que cada uno hace referencia a la posibilidad de llevar a cabo la producción en fase de vapor, ningún documento describe cómo el procedimiento puede ser eficiente y llevarse a cabo comercialmente en fase de vapor para obtener una alta conversión y selectividad.
- 60 **[0012]** En el documento WO 2005/095536 se describe un procedimiento para la hidrogenación en fase de vapor. En el documento WO 2007/010299 se describe un procedimiento para la hidrogenólisis de glicerol en fase vapor. Este procedimiento presenta ventajas en términos de un aumento de la conversión y la selectividad en condiciones de baja presión, en comparación con los procedimientos en fase líquida equivalentes. Aunque este procedimiento ofrece varias ventajas sobre los procedimientos de la técnica anterior, la baja volatilidad del glicerol requiere que deban utilizarse grandes cantidades de hidrógeno, muy en exceso de las necesidades estequiométricas, para mantener la alimentación del reactor en la fase de vapor. Aunque el consumo de hidrógeno se puede minimizar mediante la separación del exceso estequiométrico del producto propanodiol y su reciclaje, sigue existiendo una penalización económica asociada con la compresión, el calentamiento y el enfriamiento de las cantidades de hidrógeno requeridas.
- 65

[0013] Aunque las cantidades de hidrógeno requeridas pueden reducirse mediante el funcionamiento a temperaturas más altas, el procedimiento sufre entonces de una selectividad reducida. Existe por tanto la necesidad de un procedimiento que minimice los requisitos de circulación de hidrógeno mientras se mantiene una alta selectividad y conversión.

[0014] Se ha descubierto ahora que el glicerol se puede convertir de manera eficiente en los productos deseados con la minimización del requisito de hidrógeno mediante la realización de la reacción en múltiples etapas de reacción.

[0015] De este modo, de acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de propilenglicol mediante reacción de un material de alimentación que comprende glicerol en presencia de hidrógeno que comprende las etapas de:

(a) suministrar una corriente que comprende el material de alimentación a una primera zona de vaporización y poner en contacto dicha alimentación con gas de ciclo que comprende hidrógeno, de manera que al menos una parte de la alimentación es vaporizada por el gas de ciclo y en el mismo;

(b) suministrar al menos una parte del gas de ciclo y el material de alimentación vaporizado a una primera zona de reacción que comprende catalizador y que opera bajo condiciones de reacción que permiten que tengan lugar la hidrogenación y la deshidratación, de manera que se convierte una parte mayoritaria del glicerol;

(c) recuperar de la primera zona de reacción una corriente de producto intermedio que comprende gas de ciclo, cantidades menores de glicerol sin convertir, y el producto o productos deseados;

(d) suministrar la corriente del producto intermedio desde la zona de reacción anterior hasta una zona de vaporización final y ponerla en contacto con material de alimentación adicional, de manera que una cantidad de glicerol, aproximadamente equivalente a la vaporizada en la zona de vaporización anterior, es vaporizada por la corriente del producto intermedio y en la misma;

(e) suministrar la corriente de la etapa (d) a una zona de reacción final que comprende catalizador y que opera bajo condiciones de reacción que permiten que tengan lugar la hidrogenación y la deshidratación, de manera que se convierte una parte mayoritaria del glicerol; y

(f) recuperar de la zona de reacción final una corriente de producto final que comprende gas de ciclo, cantidades menores de glicerol de alimentación sin convertir y el producto o productos deseados.

[0016] Por una parte mayoritaria del glicerol que se convierte, se quiere decir más del 50%, preferiblemente más del 60%, preferiblemente más del 70%, más preferiblemente más del 80%, más preferiblemente más del 85%, aún más preferiblemente más del 90%, incluso más preferiblemente más del 95% y lo más preferible sustancialmente todo el glicerol se convierte.

[0017] Mediante el procedimiento de la presente invención, los problemas de los procedimientos de la técnica anterior se obvian y la eficiencia y la rentabilidad del procedimiento se maximiza a la vez que se conserva el nivel deseado de conversión y selectividad.

[0018] En una disposición preferida de la presente invención, las zonas de vaporización y de reacción respectiva adicionales se encontrarán entre la primera zona de reacción y la zona de vaporización final. De este modo, la reacción puede incluir etapas del procedimiento adicionales:

(c1) suministrar la corriente de producto intermedio de la zona de reacción anterior a una zona de vaporización posterior y ponerla en contacto con material de alimentación adicional, de manera que una cantidad de glicerol, aproximadamente equivalente a la vaporizada en la zona de vaporización anterior, es vaporizada por la corriente del producto intermedio y en la misma;

(c2) suministrar el producto de la etapa (c2) a una zona de reacción intermedia posterior que comprende catalizador y que opera bajo condiciones de reacción que permiten que tengan lugar la hidrogenación y la deshidratación, de manera que se convierte una parte mayoritaria del glicerol; y

(c3) recuperar de la zona de reacción posterior una corriente de producto intermedio que comprende gas de ciclo, cantidades menores de glicerol de alimentación sin convertir y los productos deseados.

[0019] "Una parte mayoritaria" en la etapa (c2) es tal como se define anteriormente.

[0020] Las etapas (c1) a (c3) se pueden repetir tantas veces como sea necesario. La presente invención se puede llevar a cabo con cualquier número adecuado de zonas de vaporización y zonas de reacción asociadas. En una disposición preferida de la presente invención, puede haber de 2 a 9 zonas de vaporización y zonas de reacción asociadas, más preferiblemente 3 ó 4 zonas de vaporización y zonas de reacción asociadas.

[0021] El número óptimo de etapas de vaporización y de reacción está determinado por factores económicos que son específicos para cada situación de la planta. Estos factores incluyen el coste de capital del equipo y el coste de operación del procedimiento de reacción y, en particular, de la energía y otros requisitos de utilidad. Aunque se reconoce que el aumento del número de etapas añadirá costes de capital mediante la adición de equipo, la

reducción de la tasa de gas de ciclo tendrá el efecto de reducir el tamaño y el coste de los intercambiadores de calor y tubos de interconexión. Además, al aumentar el número de etapas se reducirá el flujo del compresor y por lo tanto el consumo de energía. Naturalmente, hay una compensación con el aumento del número de etapas al añadir pérdidas de presión en el circuito que aumentarán el consumo de energía del compresor. La tabla 1 ilustra la relación entre el número de etapas de reacción y los requisitos del gas de ciclo para una relación particular de glicerol con respecto a hidrógeno en las zonas de reacción. La tabla también muestra cómo los requisitos de energía del compresor pasan por un mínimo a medida que aumenta el número de etapas.

Tabla 1

Número de etapas de vaporización/reacción	Relación de hidrógeno/glicerol en la zona de reacción	Relación global de hidrógeno/glicerol	Consumo relativo de energía del compresor
1	500:1	500:1	1,00
2	500:1	250:1	0,71
3	500:1	167:1	0,57
4	500:1	125:1	0,51
5	500:1	100:1	0,47
6	500:1	83:1	0,46
7	500:1	71:1	0,46
8	500:1	62:1	0,46
9	500:1	56:1	0,47

[0022] Una característica sorprendente de la presente invención es que se puede operar sin incurrir en una pérdida significativa en la selectividad para el producto deseado, el propilenglicol.

[0023] El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo en cualquier condición adecuada. El material de alimentación se alimenta preferiblemente al primera vaporizador donde es parcialmente vaporizado en gas que contiene hidrógeno a temperaturas de aproximadamente 180°C a aproximadamente 240°C. Un problema asociado con la utilización de glicerol es que puede formar residuos extremadamente viscosos. En una disposición preferida de la presente invención, la cantidad de hidrógeno suministrada se controla, de manera que no todo el glicerol presente es vaporizado. El glicerol no convertido se recicla en el sistema, de manera que no hay pérdida global de la conversión. Asegurar que parte del glicerol no se vaporiza minimiza la formación de residuos y permite purgar cualquier residuo formado del sistema.

[0024] El gas de ciclo que contiene hidrógeno suministrado al vaporizador puede ser de cualquier composición adecuada. En una disposición, comprende una cantidad mayoritaria de hidrógeno y, como máximo, una cantidad menor de uno o más gases inertes, tales como nitrógeno, metano y otros hidrocarburos de bajo peso molecular, tales como etano, propano, n-butano, iso-butano, óxidos de carbono, neón, argón y similares. El gas de ciclo también puede contener materiales condensables, tales como agua y metanol.

[0025] La corriente de alimentación de glicerol puede ser pura o impura. En particular, la alimentación puede ser glicerol producido como un subproducto de los procedimientos para la hidrólisis, saponificación o transesterificación de triglicéridos. La alimentación de glicerol también puede contener materiales reciclados de un sistema de refinación de producto propilenglicol posterior. Por ejemplo, cualquier hidroxipropanona, que es un intermedio en la producción del producto deseado, retenida en la corriente de producto se puede separar de la misma y reciclarse. Se puede añadir agua a la alimentación de glicerol.

[0026] Cualquier material de alimentación que no se vaporice en el primer vaporizador se puede reciclar al primer vaporizador o cualquier vaporizador posterior.

[0027] Se puede utilizar cualquier relación adecuada de hidrógeno con respecto a glicerol. Las relaciones adecuadas son de aproximadamente 200:1 a aproximadamente 1100:1.

[0028] Se puede utilizar cualquier catalizador adecuado en la primera zona de reacción. En una disposición de la presente invención, el catalizador comprende un lecho fijo de un catalizador de cobre activado reducido, tal como cobre/alúmina/manganeso, cromito de cobre, un catalizador de sílice cobre o zinc cobre, un catalizador de níquel reducido o un catalizador de cobalto reducido. Aunque se puede utilizar una mezcla de catalizadores, para facilitar la referencia, el término "catalizador" se usará en este documento y se entenderá que significa un único catalizador o una mezcla de dos o más catalizadores diferentes. El catalizador utilizado en la zona de reacción posterior puede ser diferente del utilizado en la primera zona de reacción. Cuando están presentes más de dos zonas de reacción, el catalizador utilizado en la zona, o cada zona, puede ser el mismo, o diferente, que el utilizado en la primera y/o posteriores zonas de reacción.

[0029] En una disposición, se puede utilizar un lecho que comprende una variedad de catalizadores. Los lechos catalíticos que comprenden más de un tipo de catalizador pueden comprender capas discretas de catalizador dentro del lecho, de manera que los diferentes tipos están separados o los diferentes tipos de catalizador pueden estar mezclados.

[0030] Cuando el catalizador o cada catalizador es un catalizador que contiene cobre, las especies catalíticas activas pueden estar, al menos parcialmente, soportadas en un material de soporte seleccionado entre óxido de cromo, óxido de zinc, alúmina, sílice, sílice-alúmina, carburo de silicio, óxido de zirconio, óxido de titanio, carbono, o una mezcla de dos o más de los mismos, por ejemplo, una mezcla de óxido de cromo y carbono.

[0031] Se puede utilizar cualquier condición de reacción adecuada, de manera que el glicerol se convierte en propilenglicol y otros productos y que la mezcla de productos está sustancialmente libre de glicerol. Generalmente, la conversión de glicerol debe ser de al menos aproximadamente el 90%, más preferiblemente debe ser de al menos aproximadamente el 95% e incluso más preferiblemente de aproximadamente el 98% o más.

[0032] En una disposición, la temperatura de la zona de reacción o de cada zona de reacción puede ser de aproximadamente 160°C a aproximadamente 260°C, más preferiblemente de aproximadamente 205°C a aproximadamente 220°C. En una disposición, la temperatura de la primera zona de reacción puede ser de aproximadamente 205°C a aproximadamente 220°C y la temperatura de la zona de reacción final puede ser de aproximadamente 180°C a aproximadamente 240°C.

[0033] La zona de reacción puede funcionar adiabáticamente y como la reacción de glicerol a propilenglicol es exotérmica, la temperatura del procedimiento se eleva a lo largo del reactor. El gas producto caliente que sale de la zona de reacción se pasa a un vaporizador posterior en el que se vaporiza más alimentación. De este modo, en esta disposición, al menos una parte del calor necesario para vaporizar el material de alimentación de glicerol adicional en el vaporizador posterior se proporciona desde la propia corriente de producto caliente.

[0034] Se puede utilizar cualquier presión adecuada. Las presiones de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 barg pueden ser adecuadas.

[0035] Se puede utilizar cualquier velocidad de alimentación adecuada. Se pueden utilizar velocidades de alimentación de velocidades espaciales horaria de líquido de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 h⁻¹.

[0036] La presente invención se describirá a continuación, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos en los que:
la figura 1 es un diagrama esquemático de un procedimiento de acuerdo con la presente invención.

[0037] Se entenderá por los expertos en la materia que los dibujos son esquemáticos y que en una planta comercial se pueden requerir elementos adicionales del equipo, tales como tambores de reflujo, bombas, bombas de vacío, compresores, compresores de reciclado de gas, sensores de temperatura, sensores de presión, válvulas de alivio de presión, válvulas de control, controladores de flujo, controladores de nivel, tanques de contención, tanques de almacenamiento y similares. La disposición de dichos elementos auxiliares del equipo no forma parte de la presente invención y está de acuerdo con la práctica de ingeniería química convencional.

[0038] Aunque por conveniencia, la descripción y el dibujo implican un equipo separado de intercambio de calor, vaporización y reacción, se entenderá que algunos o todos ellos pueden incluirse en un solo recipiente o cada zona de vaporización y zona de reacción asociadas pueden estar contenidas dentro de un único recipiente.

[0039] Se alimenta una alimentación que contiene glicerol en la línea -1- y a través de la línea -18- al primer vaporizador -3-, en el que se pone en contacto con el gas de ciclo que contiene hidrógeno proporcionado en la línea -2-, en el que se vaporiza por corriente de gas de ciclo y en la misma antes de pasar en la línea -4- de un primer reactor -5-. En la línea -17- se puede extraer cualquier glicerol sin vaporizar y se recicla a través de las líneas -18-, -15- y -16- a uno o más de los vaporizadores -3-, -7- y -11-. El reactor -5- contiene un catalizador de cobre reducido y opera a una presión y temperatura suficientes para realizar la reacción y, de manera que se convierte sustancialmente todo el glicerol.

[0040] La corriente de gas de ciclo, que ahora contiene el producto, se pasa en la línea -6- a un segundo vaporizador -7-. La alimentación de glicerol proporcionada se añadirá en la línea -15-. La cantidad de alimentación vaporizada será aproximadamente igual a la vaporizada en el primer vaporizador -3-. El gas de ciclo que contiene glicerol y producto se pasa a continuación en la línea -8- al segundo reactor -9-. En la línea -19- se puede extraer cualquier glicerol sin reaccionar y se recicla a través de las líneas -18-, -15- y -16- a uno o más de los vaporizadores -3-, -7- y -11-. El reactor -9- contiene un catalizador de cobre reducido y opera a una presión y temperatura suficientes para realizar la reacción y, de manera que se convierte sustancialmente todo el glicerol.

[0041] La corriente de gas de ciclo que contiene el producto se pasa en la línea -10- a un tercer vaporizador -11-. La alimentación proporcionada se añadirá en la línea -16-. La cantidad de alimentación vaporizada será

aproximadamente igual a la vaporizada en el segundo vaporizador -7-. En la línea -21- se puede extraer cualquier glicerol sin vaporizar y se recicla a través de las líneas -18-, -15- y -16- a uno o más de los vaporizadores -8-, -7- y -11-. El gas de ciclo que contiene glicerol y producto se pasa a continuación en la línea -12- al tercer reactor -13-. El reactor -13- contiene un catalizador de cobre reducido y opera a una presión y temperatura suficientes para realizar la reacción y, de manera que se convierte sustancialmente todo el glicerol.

[0042] El gas de ciclo que contiene el producto y subproducto se extrae a continuación en la línea -14- y se trata según sea apropiado.

[0043] La presente invención se describirá a continuación adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos 3-7

[0044] Los ejemplos son procedimientos continuos realizados sobre catalizadores a base de cobre empaquetados en un reactor tubular de 0,75". A continuación, el catalizador se redujo mediante medios convencionales.

[0045] El material de alimentación se alimentó a un recipiente calentado con la cantidad requerida de gas hidrógeno a la presión de reacción. Esto causó la vaporización completa de la mezcla de alimentación antes de pasar la corriente resultante sobre el catalizador. Las condiciones de reacción se exponen en la tabla 2, el análisis de la alimentación en la tabla 3 y el análisis del producto en la tabla 4.

Ejemplos comparativos 1-2.

[0046] El procedimiento del ejemplo 3 se repitió con propilenglicerol como alimentación. Por lo general, se esperaría que, parcialmente, en vista de la enseñanza en la técnica anterior, el uso de múltiples vaporizadores conduciría a una pérdida de selectividad. Se observa a partir de estos ejemplos comparativos que cuando se utiliza propilenglicerol existe una pérdida. Sin embargo, en comparación con los datos para los ejemplos 3 a 7, la ventaja sorprendente de que la adición de la alimentación de glicerol a cada vaporizador supera el problema y no se observa la pérdida.

Tabla 2

Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	3	4	5	6	7
Alimentación	Propilenglicerol	Propilenglicerol + 10% agua	Glicerol	Glicerol	Glicerol + 10% agua	Alimentación de glicerol a la segunda zona	Alimentación de glicerol a la tercera zona
Volumen total del lecho, l	0,283	0,283	0,283	0,1	0,1	0,1	0,1
Peso del lecho, kg	0,410	0,410	0,410	0,089	0,089	0,089	0,089
Temperatura de entrada al lecho, °C	199	199	199	210	210	211	210
Temperatura de salida al lecho, °C	201	200	206	215	215	217	216
Presión, bar	19,7	19,7	19,7	20,0	20,0	19,7	19,7
Velocidad de reciclado, g/h ⁻¹	1204	1206	1203	400	399	400	401
Velocidad de reciclado, NLPH	12446	12762	12565	4407	4397	4402	4401
Tiempo de residencia, s ⁻¹	0,98	0,96	0,96	0,95	0,95	0,94	0,95
Relación de hidrógeno con respecto a glicerol	458	422	489	520	521	467	487
Total de horas en línea	1294	1325	1048	16666	1709	2053	2195
LHSV	0,379	0,422	0,296	0,276	0,281	0,307	0,295
Peso de alimentación	111,4	124,2	105,5	34,8	38,5	76,8	109,3

ES 2 526 714 T3

g/h							
Producto peso por 128,8116,0hota, g	116,0	128,8	105,4	346	389	835	116,5

Tabla 3

	1	2	3	4	5	6	7
Densidad de alimentación	1,04	1,04	1,26	1,26	1,23	1,26	1,26
Metanol						0,29	0,40
Agua		10,00			10,00	12,44	14,01
Etanol						0,12	0,17
2-propanol						0,47	0,58
1-propanol						0,34	0,45
Hidroxiopropanona						0,71	1,09
Etilenglicol						0,45	0,63
Propilenglicol	100,00	90,00				34,78	48,65
Glicerol			100,00	100,00	90,00	50,41	33,99
1-heptanol							0,01
Otros						0,00	0,04
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

5

Tabla 4

	1	2	3	4	5	6	7
Metanol	0,25	0,18	1,01	0,67	0,58	0,61	0,59
Agua	2,68	9,43	18,06	17,93	24,14	20,77	19,92
Etanol	0,94	0,61	0,79	0,31	0,23	0,23	0,25
Acetona				0,04	0,03		
2-propanol	1,67	1,20	1,73	1,25	0,90	0,83	0,82
1-propanol	0,97	0,88	1,29	0,80	0,65	0,65	0,67
2-butanol							
Hidroxiopropanona	0,82	0,93	1,11	1,59	1,43	1,62	1,68
1-butanol							
Etilenglicol	0,04		1,44	0,99	0,89	0,92	1,03
Propilenglicol	90,39	85,54	72,63	75,77	70,32	73,02	74,25
1-pentanol	0,10	0,05	0,06				
3-hexanol							
2-hexanol	0,12	0,06	0,07				
1,2-butanodiol	0,69	0,38	0,47				
1-hexanol			0,05				
Glicerol			0,32	0,61	0,83	1,35	0,78
1-heptanol				0,03			
2,5-hexanodiol							
Otros	1,33	0,74	0,97	0,02	0,01		

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de propilenglicol mediante la reacción de un material de alimentación que comprende glicerol en presencia de hidrógeno, que comprende las etapas de:
- 5 (a) suministrar una corriente que comprende el material de alimentación a una primera zona de vaporización y poner en contacto dicha alimentación con gas de ciclo que comprende hidrógeno, de manera que al menos una parte de la alimentación es vaporizada por el gas de ciclo y en el mismo;
- 10 (b) suministrar al menos una parte del gas de ciclo y el material de alimentación vaporizado a una primera zona de reacción que comprende catalizador y que opera bajo condiciones de reacción que permiten que tengan lugar la hidrogenación y la deshidratación, de manera que se convierte una parte mayoritaria del glicerol;
- 15 (c) recuperar de la primera zona de reacción una corriente de producto intermedio que comprende gas de ciclo, cantidades menores de glicerol sin convertir, y el producto o productos deseados;
- (d) suministrar la corriente del producto intermedio desde la zona de reacción anterior hasta una zona de vaporización final y ponerla en contacto con material de alimentación adicional, de manera que una cantidad de glicerol, aproximadamente equivalente a la vaporizada en la zona de vaporización anterior, es vaporizada por la corriente del producto intermedio y en la misma;
- 20 (e) suministrar la corriente de la etapa (d) a una zona de reacción final que comprende catalizador y que opera bajo condiciones de reacción que permiten que tengan lugar la hidrogenación y la deshidratación, de manera que se convierte una parte mayoritaria del glicerol; y
- (f) recuperar de la zona de reacción final una corriente de producto final que comprende gas de ciclo, cantidades menores de glicerol de alimentación sin convertir y el producto o productos deseados.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que las condiciones de reacción en la etapa (b) y/o la etapa (e) permiten que se convierta sustancialmente todo el glicerol.
- 25 3. Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, que incluye adicionalmente las siguientes etapas entre la etapa (c) y (d):
- (c1) suministrar la corriente de producto intermedio de la zona de reacción anterior a una zona de vaporización posterior y ponerla en contacto con material de alimentación adicional, de manera que una cantidad de glicerol, aproximadamente equivalente a la vaporizada en la zona de vaporización anterior, es vaporizada por la corriente del producto intermedio y en la misma;
- 30 (c2) suministrar el producto de la etapa (c2) a una zona de reacción intermedia posterior que comprende catalizador y que opera bajo condiciones de reacción que permiten que tengan lugar la hidrogenación y la deshidratación, de manera que se convierte una parte mayoritaria del glicerol; y
- 35 (c3) recuperar de la zona de reacción posterior una corriente de producto intermedio que comprende gas de ciclo, cantidades menores de glicerol de alimentación sin convertir y los productos deseados.
4. Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que las condiciones de reacción en la etapa (c2) permiten que se convierta más del 80% del glicerol.
- 40 5. Procedimiento, según la reivindicación 3 ó 4, en el que se repiten las etapas (c1) a (c3).
6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que existen de 3 a 9 zonas de vaporización y zonas de reacción asociadas.
- 45 7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que existen 3 ó 4 zonas de vaporización y zonas de reacción asociadas.
8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el material de alimentación se alimenta al primer vaporizador en el que es parcialmente vaporizado en gas que contiene hidrógeno a temperaturas entre 180°C y 240°C.
- 50 9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que cualquier material de alimentación que no es vaporizado en el primer vaporizador se recicla al primer vaporizador o cualquier vaporizador posterior.
- 55 10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la relación de hidrógeno con respecto a glicerol es de 200:1 a 1100:1.
- 60 11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el catalizador es un catalizador de cobre reducido, un catalizador de níquel reducido o un catalizador de cobalto reducido.
12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la temperatura de la zona de reacción o de cada zona de reacción es de 160°C a 260°C.
- 65 13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la temperatura de la zona de reacción o de cada zona de reacción es de 205°C a 220°C.

ES 2 526 714 T3

14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la temperatura de la zona de reacción o de cada zona de reacción es de 180°C a 240°C.
- 5 15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la zona de reacción opera de manera adiabática.
16. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la presión es de 5 a 40 barg.
- 10 17. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la velocidad de alimentación es una velocidad espacial horaria de líquido de 0,1 a 0,5 h⁻¹.

Figura 1

