

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 991**

51 Int. Cl.:

C07C 29/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2009 E 09718264 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2262752**

54 Título: **Procedimiento mejorado de hidrogenación**

30 Prioridad:

02.03.2008 US 32994

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

13.02.2015

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**MOLZAHN, DAVID C.;
BURDETT, KENNETH A.;
GIBSON, WILLIAM L.;
KRIEL, KAREL J.;
MCCREIGHT, JAMES E. y
MATHUR, INDRESH**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 528 991 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 mejorado de hidrogenación

Campo de la invención

5 La presente invención proporciona un procedimiento de mejorado hidrogenación. Más en particular, en el procedimiento de hidrogenación de la presente invención, se utiliza un disolvente no acuoso para controlar el calor en el interior del reactor. Así, minimizando el agua añadida al procedimiento, se potencian la actividad del catalizador y la especificidad de la reacción. Es deseable utilizar un producto de reacción, o un disolvente con un número mínimo de grupos hidroxilo de modo que la formación de subproductos pueda además minimizarse o evitarse.

Antecedentes

10 Las reacciones de hidrogenación son típicamente muy exotérmicas y, como tales, se debe tener cuidado con el fin de controlar las temperaturas de reacción de modo que se mantengan las condiciones de reacción apropiadas y se obtengan los productos de reacción deseados. A escala comercial, esto puede realizarse, de forma típica, utilizando un reactor que facilite la eliminación de calor. Reactores tubulares, reactores en lecho fluidizado y con camisa, depósitos agitados, son todos ejemplos de reactores cuyos diseños permiten la circulación de refrigerante, de forma
15 típica en una camisa externa al reactor. Aunque eficaces en lo que se refiere al control del calor, cada uno de estos requiere el gasto de recursos adicionales con el fin de mantener unas condiciones isotermas en el interior del reactor.

Pueden utilizarse disolventes para controlar el calor generado por reacciones de hidrogenación exotérmicas y, en particular, se ha utilizado agua para este propósito. Sin embargo, la adición de agua en tales reacciones puede no ser deseable porque, de forma típica, debe eliminarse para proporcionar productos finales comercialmente
20 aceptables, añadiendo costes y tiempo al procedimiento. Adicionalmente, el agua extraña puede disminuir la actividad de cualquier catalizador que se desee usar en el procedimiento, en algunos casos puede incluso contribuir a degradar el catalizador, y realmente puede ralentizar los tiempos de reacción.

Un ejemplo importante a escala comercial de una reacción de hidrogenación implica la conversión de glicerina para proporcionar una distribución de glicoles que incluyen, por ejemplo, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-etanodiol, etc. En el procedimiento convencional, se calientan glicerina e hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno hasta una temperatura de reacción en presencia de un catalizador, lo más típico, un catalizador que contiene cobre. Desafortunadamente, tales procedimientos convencionales pueden proporcionar una productividad por debajo de la
25 óptima.

En primer lugar, una baja actividad y baja vida útil del catalizador puede limitar la productividad de los catalizadores convencionales para esta reacción de hidrogenación particular. Además y, aunque, por ejemplo, el 1,2-propanodiol puede ser el producto final deseado, la formación de otros glicoles, tales como 1,3-propanodiol, 1,2-etanodiol y otros subproductos puede aumentar bajo ciertas condiciones de reacción, tales como una amplia variación en la temperatura, la presencia de exceso de agua, la baja selectividad de algunos catalizadores que contienen cobre
30 convencionales o el uso de reactantes de menor calidad, etc. La selectividad de la reacción puede verse influenciada para favorecer la producción de un producto particular, o no favorecer la producción de subproductos de reacción, mediante el ajuste de una o más condiciones de reacción, aunque, de forma típica, dicho ajuste implica costes. Y, los glicoles y/o subproductos de reacción típicos menos deseables, por ejemplo, hexanodiol y propionatos de propilenglicol pueden ser difíciles, si no imposible, de eliminar por técnicas de destilación.

Lo deseable entonces, sería proporcionar un procedimiento de hidrogenación mejorado en el que el calor pudiera ser controlado de forma adecuada sin la adición de cantidades sustanciales de agua. El control eficaz del calor evitará la degradación sustancial en la actividad o selectividad del catalizador. Otras ventajas podrían apreciarse si el procedimiento fuera económicamente práctico, o incluso ventajoso, mediante la utilización productiva de energía de reacción generada por la misma. La aplicabilidad del procedimiento a una diversidad de calidades de materiales de partida potenciaría adicionalmente la importancia comercial del mismo, como lo haría la utilización de catalizadores que tengan una mayor vida útil y que sean capaces de presentar mayor actividad y/o selectividad por los productos de reacción deseados que los catalizadores usados convencionalmente en este procedimiento.
45

Breve resumen de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento de hidrogenación mejorado que cumple o supera estas expectativas. El procedimiento de la invención proporciona un control eficaz del calor sin la adición de cantidades sustanciales de agua. Debido a que el calor se controla de forma eficaz, se utilizan reactores adiabáticos y el procedimiento puede transcurrir de forma sustancialmente continua. También se optimiza la productividad del catalizador, de modo que la velocidad de reacción y la selectividad no se ven comprometidas. Debido a que se minimiza la formación de subproductos, y se evita el uso de cantidades sustanciales de agua, el presente
50 procedimiento se simplifica. Puede proporcionarse ahorros de costes adicionales mediante la utilización productiva del calor de reacción generado por el procedimiento de hidrogenación para reducir adicionalmente cualquier cantidad de agua generada por el procedimiento.
55

De forma más específica, y entonces en una primera realización, la presente invención proporciona un procedimiento de hidrogenación mejorado. El procedimiento proporciona la adición de disolvente no acuoso a una reacción de hidrogenación, en combinación con un reactante de la misma. El disolvente no acuoso tiene, de forma deseable, una funcionalidad hidroxilo en el mismo limitada y, de forma más específica, el disolvente no acuoso comprende de forma deseable un porcentaje en peso de grupos hidroxilo menor de aproximadamente 45 %, preferiblemente menor de aproximadamente 30 %, y más preferiblemente, menor de aproximadamente 15 % y un peso equivalente de hidroxilo mayor de aproximadamente 30, preferiblemente mayor de aproximadamente 40 y más preferiblemente, mayor de aproximadamente 100. Disolventes no acuosos preferidos incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, dioxano, propilenglicol, éter metílico de propilenglicol, polietilenglicoles, éteres etílicos de polietilenglicol, tripropilenglicol, éter metílico de tripropilenglicol, dipropilenglicol, éter metílico de dipropilenglicol, fenoxietanol, difenilóxido o combinaciones de estos.

En algunas realizaciones preferidas, el disolvente no acuoso puede comprender una corriente de producto de reacción reciclado que puede comprender producto de reacción, un reactante, subproductos de reacción o combinaciones de los mismos. Lo deseable es que la corriente de producto de reacción reciclado comprenderá menos de aproximadamente 17 % de agua, y puede reducirse adicionalmente el contenido de agua de la misma antes de su combinación con el reactante y/o su introducción en la reacción de hidrogenación. El procedimiento de hidrogenación mejorado proporciona una conversión de reactante de al menos aproximadamente 65 %, preferiblemente al menos aproximadamente 75 % y en algunos casos, al menos aproximadamente 85 % de conversión de reactante, proporcionando al mismo tiempo también una selectividad de producto final de al menos aproximadamente 75 %, o hasta 80 %, o incluso 85 %. Adicionalmente, el uso de un producto de reacción puede permitir la aplicación de técnicas de purificación económicas para la mezcla de producto de reacción/reactante, lo que a su vez puede permitir de forma ventajosa que se use un reactante de menor calidad en el procedimiento de hidrogenación de la invención.

En otra realización, el procedimiento proporciona un procedimiento mejorado para la hidrogenación de glicerol. El procedimiento comprende (a) combinar una materia prima de glicerina con un disolvente no acuoso para proporcionar una materia prima sin agua que tenga menos de aproximadamente 5 por ciento en peso de agua y, a continuación (b) poner en contacto la materia prima sin agua con hidrógeno en presencia de un catalizador en condiciones de caudales de alimentación, temperatura y presión de operación suficientes para dar lugar a la formación de un producto de reacción que comprende menos de aproximadamente 17 % de agua, o menos de 10 % de agua, o incluso menos de aproximadamente 6 % de agua. En algunas realizaciones, al menos una porción del producto de reacción se recicla o combina con, o se utiliza como disolvente no acuoso. En estas realizaciones, la mezcla de producto de reacción/reactante puede ayudar a controlar la temperatura en el interior del reactor de modo que la temperatura de operación no varíe en más de aproximadamente 100 °C, y preferiblemente no varíe en más de aproximadamente 50 °C. Además, la mezcla de producto de reacción/reactante puede ser más susceptible a técnicas de purificación asequibles que el reactante solo, de modo que pueden utilizarse menores calidades de reactantes y proporcionarse ahorros de costes adicionales para el procedimiento de hidrogenación de la invención.

Descripción de los dibujos

La siguiente descripción detallada de la invención puede comprenderse y/o ilustrarse con más detalle cuando se considera junto con los dibujos adjuntos. Con el fin de simplificar los dibujos, pueden haberse omitido en algunos casos detalles convencionales tales como válvulas, condensadores de bombas, hervidores, depósitos de compensación, dispositivos de control de caudal y temperatura y otros como estos. La construcción, operación y función de tales dispositivos, así como el uso apropiado de los mismos en el diseño del procedimiento, se cree que son conocidos por los expertos medianamente doctos en la técnica de la ingeniería química y como tales, la omisión o inclusión de estos elementos convencionales no pretende restar ninguna importancia particular a los mismos.

La Figura 1 es un diagrama de bloques de un aparato que puede utilizarse para llevar a cabo el procedimiento de hidrogenación de acuerdo con la presente invención;

la Figura 2 es un diagrama de bloques de un aparato adicional que puede utilizarse para llevar a cabo el procedimiento de hidrogenación de acuerdo con la presente invención;

la Figura 3 es un diagrama de bloques de un aparato adicional que puede utilizarse para llevar a cabo el procedimiento de hidrogenación de acuerdo con la presente invención, en el que el procedimiento de hidrogenación utiliza glicerina bruta;

la Figura 4 es una representación gráfica de la conversión de glicerina y la selectividad de propilenglicol para un procedimiento de hidrogenación mejorado de acuerdo con una realización de la invención llevada a cabo como se describe en el Ejemplo 4, durante las primeras 200 horas de operación;

la Figura 5 es una representación gráfica de la conversión de glicerina y la selectividad de propilenglicol para el procedimiento de hidrogenación mejorado ejemplificado por el Ejemplo 4, desde las 200 a 800 horas de operación;

la Figura 6 es una representación gráfica de la conversión de glicerina y la selectividad de propilenglicol para el procedimiento de hidrogenación mejorado ejemplificado por el Ejemplo 4, para las primeras 1500 horas de

operación; y

la Figura 7 es una representación gráfica de las temperaturas y presiones para el procedimiento de hidrogenación mejorado ejemplificado por el Ejemplo 4, para las primeras 1500 horas de operación.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención proporciona un procedimiento de hidrogenación mejorado. Más en particular, el procedimiento mejorado utiliza un disolvente no acuoso para el control del calor, y puesto que se minimiza la introducción de agua, se optimiza la productividad del catalizador y la selectividad del producto se potencia de forma deseable. El disolvente no acuoso es, de forma deseable, uno en el que los grupos hidroxilos estén limitados y en el que los reactantes sean suficientemente solubles para que la conversión del reactante pueda mantenerse o incluso
10 potenciarse de forma ventajosa. Así, pueden proporcionarse ahorro de costes en el gasto en el equipo porque una mayor diversidad de reactores son susceptibles de uso en el procedimiento, incluyendo aquellos que son más sencillos de usar y menos costosos de operar que los reactores que están provistos de una camisa o refrigerados de otro modo.

15 El disolvente no acuoso puede caracterizarse adicionalmente como uno en el que el número de grupos hidroxilo es limitado, es decir, uno con un porcentaje en peso de hidroxilo menor de aproximadamente 45 %, preferiblemente menor de aproximadamente 30 % y, más preferiblemente, menor de aproximadamente 15 %, y con un peso equivalente de hidroxilo mayor de aproximadamente 30, preferiblemente mayor de aproximadamente 40, y más preferiblemente, mayor de aproximadamente 100. En algunas realizaciones preferidas, el disolvente no acuoso puede ser un producto de reacción, un reactante o combinaciones de estos, de modo que la formación de subproductos no deseables, que puede verse facilitada por la adición de otros tipos de disolventes, pueda
20 minimizarse, o incluso eliminarse. Pueden apreciarse otras ventajas si el disolvente no acuoso tiene la cantidad de agua en el mismo mantenida en un nivel mínimo, es decir, de forma deseable, por debajo de aproximadamente 5 por ciento en peso.

25 En aquellas realizaciones de la invención en las que se utiliza una mezcla de producto de reacción/reactante, el procedimiento de la invención puede proporcionar otras ventajas porque pueden utilizarse menores calidades de reactante que en los procedimientos convencionales. Es decir, la mezcla de producto de reacción/reactante puede ser más susceptible a técnicas de purificación asequibles que el reactante solo, de modo que, una vez combinada, la mezcla de producto de reacción/reactante puede someterse a dichas técnicas de purificación. El reactante relativamente puro que se produce es introducido en el procedimiento y evita el coste de adquirir una calidad refinada de reactante, así como la aplicación de técnicas más costosas.
30

El presente procedimiento puede llevarse a cabo ventajosamente de forma sustancialmente continua, es decir, de modo que la materia prima de reactante es proporcionada al reactor de forma sustancialmente continua y los productos de reacción son extraídos del reactor a una velocidad suficiente para minimizar o prevenir la acumulación de producto de reacción en el interior del reactor. Reactores que son adecuados para reacciones continuas son conocidos en la técnica e incluyen reactores de lecho fijo, reactores de lecho fluidizado, reactores de depósito agitado continuos y columnas de destilación reactivas. Puesto que el procedimiento de la presente invención proporciona medios autónomos de control del calor, se utiliza un reactor adiabático, es decir, uno no calentado o enfriado desde una fuente externa.
35

Las reacciones de hidrogenación que utilizan deseablemente un catalizador encuentran beneficio particular, porque la actividad del catalizador se optimiza cuando se minimizan las variaciones en las condiciones de reacción; y se evita la adición de disolventes extraños a la reacción. En particular, se benefician las reacciones que utilizan de forma deseable catalizadores cuya actividad y/o selectividad se vean afectadas de forma perjudicial por la adición de disolventes acuosos puesto que en el procedimiento de la invención se utilizan de forma deseable disolventes no acuosos.
40

45 Una aplicación particularmente importante del procedimiento de la presente invención se encuentra en la hidrogenación de glicerol. Aunque en el procedimiento convencional para llevar a cabo esta reacción de hidrogenación, la selectividad puede adolecer de un control de calor menor del óptimo y/o de la adición de exceso de agua, el presente procedimiento no se ve comprometido de ese modo. Al contrario, el procedimiento de la presente invención evita la introducción de exceso de agua y aun controla el calor de forma eficaz mediante la introducción de un disolvente no acuoso. Además, el calor de reacción generado puede usarse realmente para extraer al menos una porción del agua generada. Como tal, se minimiza la variación de temperatura en el interior del reactor y la actividad y selectividad del catalizador se ven al menos mantenidas y, de forma deseable, mejoradas.
50

55 En el procedimiento de hidrogenación de acuerdo con la presente invención, se combina glicerina con un disolvente no acuoso e hidrógeno en presencia de un catalizador y en condiciones de caudal de alimentación, temperatura de operación y presión suficientes para dar lugar a la formación de un producto de reacción con un contenido mínimo de agua. Aunque la cantidad de agua generada por el procedimiento variará dependiendo, al menos, de los caudales de alimentación de reactante y la temperatura y presión en el reactor, como ejemplo, a una concentración de alimentación de glicerina de un 30 % y suponiendo una conversión del 100 %, se espera que el producto de

reacción resultante comprenda menos de, por ejemplo, aproximadamente 17 % de agua, menos de aproximadamente 10 % de agua o incluso menos de aproximadamente 6 % en peso de agua.

5 Productos de reacción que tienen dicho bajo contenido en agua proporcionan ventajas significativas al menos en una reducción de cualquier necesidad de procesamiento posterior para eliminar el agua. En algunas realizaciones, sin embargo, el contenido de agua de los productos de reacción puede incluso reducirse adicionalmente utilizando al menos una porción del calor de reacción generado por la reacción de hidrogenación para vaporizar o eliminar de cualquier otro modo al menos una porción del agua de los productos de reacción. De forma deseable, se eliminará una cantidad de agua de modo que quede en los productos de reacción 15 % o menos, más deseablemente, 10 % o menos y, de forma óptima, los productos de reacción comprenderán menos de aproximadamente 5 % de agua. Es de esperar que la eliminación de agua ayude a controlar el calor en el interior del reactor, así como que ayude a mantener la actividad y selectividad del catalizador.

10 El procedimiento de hidrogenación de la invención proporciona conversiones de glicerina de al menos aproximadamente 50 %, o al menos aproximadamente 65 %, o al menos aproximadamente 75 %, y incluso aproximadamente 85 %. Igualmente, se optimizan las selectividades de reacción, aunque el producto de reacción particular proporcionado puede verse influenciado por las condiciones de reacción. En general, para aquellas realizaciones de la invención en las que el procedimiento de hidrogenación se usa de forma deseable para convertir glicerina en propilenglicol, condiciones de reacción apropiadas pueden incluir temperaturas de operación de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 250 °C, o de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 220 °C y presiones de operación de aproximadamente 1 MPa a aproximadamente 5 MPa o incluso de aproximadamente 1,5 MPa a aproximadamente 3 MPa. Para esta conversión, y bajo estas condiciones de operación, el procedimiento de la presente invención puede proporcionar selectividades de propilenglicol de al menos aproximadamente 75, o incluso 85, o hasta aproximadamente 95.

15 El disolvente no acuoso puede combinarse con la glicerina antes de, junto con, o después de introducir el hidrógeno en el reactor. En aquellas realizaciones en las que el disolvente no acuoso comprende un producto de reacción, se combina preferiblemente con la glicerina antes de la introducción del hidrógeno, e incluso más preferiblemente, el disolvente no acuoso que comprende un producto de reacción se combina con la materia prima de glicerina antes de su introducción en el reactor. En tales realizaciones, el disolvente no acuoso/producto de reacción puede actuar como un diluyente para la reacción de hidrogenación, absorbiendo el exceso de calor y ayudando a minimizar la variación de temperatura en el interior del reactor, es decir, de modo que la temperatura en el mismo no varíe en más de aproximadamente 100 °C, y preferiblemente no varíe en más de 50 °C, de la temperatura de operación.

20 De forma deseable, el producto de reacción reciclado tendrá una temperatura de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 200 °C, y su utilización como el disolvente no acuoso y mezcla con la materia prima de glicerina elevará así la temperatura de la glicerina suficientemente, de modo que la temperatura en el interior del reactor permanecerá en este intervalo. Si fuera necesario o deseado, se puede aplicar calor externo al producto de reacción reciclado, a la combinación de producto de reacción reciclado/glicerina o al reactor con el fin de mantener una temperatura de operación eficaz para el procedimiento de hidrogenación.

25 En aquellas realizaciones de la invención en las que el disolvente no acuoso comprende un producto de reacción, pueden utilizarse también uno o más disolventes no acuosos adicionales. En estas realizaciones, los múltiples disolventes no acuosos pueden utilizarse por separado, o en cualquier configuración de combinación, es decir, pueden combinarse y utilizarse juntos los dos disolventes no acuosos, aunque se introduzca otro por separado, etc. Como ejemplo particular, cuando el disolvente no acuoso comprende un producto de reacción, el producto de reacción puede combinarse con un reactante, y puede o no someterse a una o más técnicas de purificación antes de la introducción en el reactor, y pueden añadirse directamente al reactor uno o más disolventes no acuosos adicionales, antes de, junto con, o después de la introducción de la mezcla de producto de reacción/reactante.

30 35 40 45 50 Reacciones de la invención en las que el disolvente no acuoso comprende un producto de reacción son particularmente ventajosas porque la mezcla de producto de reacción/reactante puede someterse a técnicas de purificación que pueden ser menos eficaces cuando se aplican al reactante solo pero que son relativamente asequibles al comparárlas con las usadas de forma convencional para purificar o refinar los mismos reactantes. Por ejemplo, en aquellas realizaciones de la invención en las que el procedimiento de hidrogenación es uno para la hidrogenación de glicerina para formar propilenglicol, la glicerina puede combinarse con una porción del propilenglicol producido y, a continuación, someterse a técnicas de purificación/refino que son menos eficaces, o totalmente ineficaces, cuando se aplican a glicerina sola. Como tal, puede emplearse glicerina bruta, proporcionando un sustancial ahorro de costes con respecto al uso de glicerina refinada como material de partida.

55 60 Adicionalmente, las técnicas de purificación/refino empleadas en esta realización de la invención pueden también ser menos costosas que las técnicas convencionales para la purificación de glicerina bruta, proporcionando ahorro de costes adicional. Más en particular, mientras que la glicerina bruta pura no es particularmente susceptible para la destilación, que requiere de forma típica el uso de evaporadores de película limpia o de película delgada con el fin de purificarla, la glicerina bruta mezclada con propilenglicol puede destilarse para eliminar contaminantes de peso ligero de la misma. Las columnas de destilación pueden ser menos costosas tanto en la adquisición como en la operación que los evaporadores de película limpia o de película delgada.

En cualquier caso, y cualquiera que sea el disolvente no acuoso utilizado, cierta cantidad sin reaccionar del disolvente no acuoso puede estar presente en la corriente de producto de reacción producida por el procedimiento y en tal caso, pueden eliminarse de forma deseable. Para este fin puede utilizarse cualquier técnica de eliminación de disolvente no acuoso, la idoneidad de la cual dependerá de la temperatura de ebullición del disolvente no acuoso respecto a la de la corriente de producto de reacción. Los expertos en la técnica de la ingeniería química están bien versados en tales técnicas y son capaces de seleccionar e implementar una apropiada basándose en el disolvente no acuoso utilizado si se desea o se requiere la eliminación del mismo.

Son conocidos varios catalizadores que son adecuados para procedimientos de hidrogenación. Estos incluyen catalizadores al menos mínimamente útiles para facilitar la ruptura de los enlaces carbono-oxígeno o carbono-carbono requerida en los procedimientos, tales como los que incluyen elementos de los subgrupos del Grupo I, Grupo IV y/o Grupo VIII de la tabla periódica. Más en particular, catalizadores adecuados para procedimientos de hidrogenación incluyen los que comprenden metales tales como cromo, cobalto, cobre, níquel, paladio, platino, rodio, rutenio, tungsteno, cinc y combinaciones de los mismos.

El documento EP 1889825 describe la preparación de 1,2-propanodiol mediante la hidrogenación de glicerina usando un catalizador de cobre y cromo heterogéneo.

El documento WO 2007/053705 describe un procedimiento de separación reactiva para la conversión de glicerina en propilenglicol usando un catalizador de cobre y cromo.

Los catalizadores adecuados pueden diferir en sus requerimientos de temperatura de reacción, así como en la selectividad por productos de hidrogenación particulares, y pueden elegirse en consecuencia. Además, los catalizadores que presentan una estructura abierta, con un volumen mínimo de microporos, y una superficie específica relativamente grande al comparar con catalizadores convencionales, pueden ser particularmente útiles para evitar, al menos parcialmente, limitaciones de transferencia de masa que puedan dañar de cualquier otro modo los catalizadores usados en las reacciones de hidrogenación. En las realizaciones preferidas de la presente invención en las que se hidrogena de forma preferida glicerina para proporcionar, por ejemplo, propilenglicol, puede utilizarse de forma ventajosa un catalizador que contiene cobre, y de estos, los catalizadores de cobre y cromo proporcionan buena selectividad para el propilenglicol en tales procedimientos.

Catalizadores adecuados a modo de ejemplo incluyen los que contienen cobre como componente activo, tales como los preparados a partir de aleaciones de cobre-cinc, óxidos de cobre-cinc (Cu/ZnO), óxidos de cobre-aluminio (Cu/Al₂O₃), óxido de cobre-circonio, (Cu/ZrO₂) cobre sobre carbón (Cu/C) y dióxido de cobre-silicio (Cu/SiO₂). Otros metales de transición, incluyendo bario, manganeso, circonio, cerio y similares en la forma de sus óxidos pueden combinarse con catalizadores basados en cobre en pequeñas cantidades si al hacerlo se espera proporcionar propiedades de catalizador mejoradas. Catalizadores adecuados también pueden incluir co-metales promotores de reacción, por ejemplo, cromo, cobalto y cinc, si cabe esperar que lo mismo sea beneficioso.

Una clase preferida de catalizadores que contienen cobre es la que comprende el catalizador de cromito de cobre (CuO)_x(Cr₂O₃)_y, disponible generalmente de forma comercial. Las composiciones nominales de cobre expresadas como CuO y de cromo expresadas como Cr₂O₃ pueden variar de aproximadamente 60-99 % en peso de CuO y 1-40 % en peso de Cr₂O₃. Composiciones preferidas son aquellas que contienen de aproximadamente 85-99 % de cobre y aproximadamente 1-15 % en peso de cromo. De forma típica, la superficie específica de estos catalizadores puede ser mayor de aproximadamente 50 m²/g, mayor de aproximadamente 60 m²/g, o incluso hasta aproximadamente 70 m²/g.

Se ha descubierto ahora de forma sorprendente que la utilización de un catalizador de volumen de microporos muy bajo, en ciertas realizaciones, casi nulo, puede utilizarse de forma ventajosa en el procedimiento de la presente invención. Más en particular, el uso de catalizadores de cobre y aluminio, Cu/Al 50-55%/50-45 % con bajo o nulo volumen de microporos, se ha encontrado que proporciona el presente procedimiento con conversiones de glicerina de al menos aproximadamente 50 %, o incluso hasta aproximadamente 60 %, y selectividades para propilenglicol de más de aproximadamente 80 %, o incluso más de aproximadamente 90 %, o incluso más de aproximadamente 95 %. Catalizadores preferidos entre estos incluyen los que tienen una superficie específica total de al menos aproximadamente 10 m²/g, o al menos aproximadamente 12 m²/g, o hasta aproximadamente 15 m²/g o incluso mayor. Muchos de tales catalizadores están disponibles de forma comercial, y un ejemplo de estos está disponible de forma comercial de W.R. Grace con el nombre comercial Raney®.

Volviendo ahora a la Figura 1, se ilustra una configuración de un aparato que puede utilizarse para llevar a cabo el procedimiento de hidrogenación de la presente invención. El aparato de hidrogenación 100 incluye una materia prima de hidrógeno 1, materia prima de reactante 2, reactor 3, separador 4, condensador 5, y depósito de producto 6.

En uso, el hidrógeno y la materia prima son suministrados al reactor 3 desde la materia prima de hidrógeno 1 y la materia prima de reactante 2, respectivamente, en el que estas entran en contacto en presencia de un catalizador para formar producto de reacción que se descarga desde el reactor 3 al separador de vapor-líquido 4 a través de la tubería 12.

El hidrógeno es suministrado desde la materia prima de hidrógeno 1 al reactor 3 a través de la tubería de hidrógeno 10 a una presión suficiente para proporcionar hidrógeno disuelto en la fase líquida para reaccionar con glicerol, o a una presión de al menos aproximadamente 1,5 MPa a aproximadamente 8 MPa. De forma deseable, el hidrógeno es suministrado en un exceso molar del requerido para la reacción de hidrogenación, o en cantidades de aproximadamente 1,2 veces a aproximadamente 25 veces los requerimientos molares para la reacción de hidrogenación.

La glicerina es suministrada desde la materia prima de reactante 2 al reactor 3 a través de la tubería 11, a una velocidad de aproximadamente 0,04 velocidad espacial horaria ponderal (WHSV por sus siglas en inglés) a aproximadamente 1,0 WHSV a una temperatura de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 200 °C, y a una presión de aproximadamente 1,5 MPa a aproximadamente 8 MPa. En el aparato mostrado en la Figura 1, la glicerina suministrada desde la materia prima de reactante 2 estará algo purificada, es decir, no contendrá deseablemente más de aproximadamente 0,1 % de cualquier sustancia que no pueda ser vaporizada.

El reactor 3 es un reactor adiabático. La temperatura en el interior del reactor 3 puede ser de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 250 °C. La presión en el reactor será, de forma deseable, suficiente para mantener la glicerina y la mayoría del producto de reacción en fase líquida pero no tan alta como para que la tasa de conversión y/o selectividad se vean afectadas negativamente, y así, varía deseablemente de al menos aproximadamente 1,5 MPa a aproximadamente 8 MPa.

El reactor 3 puede incluir una cantidad de catalizador, suministrada en cualquier formato en el que el contacto entre los reactantes y el catalizador se facilite en un grado tal que el catalizador pueda ayudar al menos marginalmente en la reacción de hidrogenación, ya sea reduciendo la temperatura de reacción, aumentando la velocidad de reacción, etc. De forma típica, cualquiera catalizador es suministrado en lechos rellenos o fluidizados y, preferiblemente suministrado en lechos fijos. De forma ventajosa, se espera que la reintroducción del producto de reacción líquido reciclado, combinado con glicerol evite que, de otro modo, puedan producirse altas temperaturas con el suministro fijo de catalizadores en el interior del reactor.

El separador de vapor-líquido 4 actúa separando el producto de reacción del reactor 3 en porciones líquido y vapor, de forma típica a través de una reducción en la presión sobre la corriente de producto de reacción. El separador de vapor-líquido 4 es operado deseablemente en condiciones que conducirán a la cantidad deseada de agua y propilenglicol en el producto de reacción vapor y que minimicen el agua en el producto de reacción líquido. En general, por tanto, la presión en el separador de vapor-líquido 4 puede variar de aproximadamente 0,1 MPa a aproximadamente 0,5 MPa o incluso de aproximadamente 0,05 MPa a aproximadamente 1,5 MPa. Deseablemente, el separador de vapor-líquido 4 puede estar térmicamente unido con el reactor 3 de modo que el calor de reacción de la reacción de hidrogenación puede ayudar a realizar la separación, aunque puede ser necesario añadir calor o retirar calor del separador de vapor-líquido para obtener la separación deseada y/o para garantizar que la cantidad de producto evaporado en la corriente 13 está en equilibrio con la materia prima de glicerina. De forma típica, la temperatura en el separador de vapor-líquido 4 variará de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 200 °C, o de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 170 °C.

El producto de reacción líquido puede, a continuación, ser reciclado preferentemente al reactor 3 a través de la corriente 16 u opcionalmente descargado desde el separador de vapor-líquido 4, a través de la tubería 17 al depósito de producto 6. En realizaciones preferidas de la invención, prácticamente todo el líquido del separador de vapor-líquido 4 es reciclado al reactor 3 a través de la tubería 16, y el flujo a través de la tubería 17 es bajo, e incluso puede ser cero. Con esta configuración es posible proporcionar conversiones de glicerina de hasta aproximadamente 95 %, incluso si la conversión del glicerol en el reactor es baja, por ejemplo, de aproximadamente 20 % a aproximadamente 30 %. En cualquier caso, puesto que el glicerol es mucho más volátil que el propilenglicol, el líquido del separador de vapor-líquido 4 (corrientes 16 y 17) contiene casi todo el glicerol no convertido en el reactor 3 y puede comprender propilenglicol, agua y subproductos. Más en particular, el producto de reacción líquido puede comprender probablemente de aproximadamente 60 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso de propilenglicol, de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 35 por ciento en peso de glicerina, subproductos tales como acetol, propanol y etanodiol en cantidades de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso y no mayores de aproximadamente 5 por ciento en peso de agua.

El producto de reacción vapor es descargado desde el separador de vapor-líquido 4 a través de la tubería 13 al condensador 5 en el que es enfriado para formar un producto de reacción condensado que es descargado a través de la tubería 15 al depósito de producto 6. Todos los no condensables, que probablemente comprenden en su mayoría hidrógeno y posiblemente que incluyen cantidades minoritarias de vapor de agua, son descargados a través de la tubería 14 para su desecho, o reciclado a través de la tubería 18 y combinados con hidrógeno en la tubería de hidrógeno 10. Se espera que el producto de reacción vapor contenga principalmente agua, propilenglicol e hidrógeno. Más en particular, el producto de reacción vapor puede comprender probablemente de aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 3 por ciento en peso de hidrógeno, de aproximadamente 15 por ciento en peso a aproximadamente 25 por ciento en peso de agua, de aproximadamente 60 por ciento en peso a aproximadamente 75 por ciento en peso de propilenglicol, y pequeñas cantidades de subproductos volátiles tales como acetol y propanol.

Volviendo ahora a la Figura 2, se ilustra un aparato 200 que puede usarse también para llevar a cabo un procedimiento de acuerdo con la presente invención. El aparato 200, además de los componentes del aparato 100, incluye un separador de vapor-líquido 8 adicional y un enfriador 9. Los componentes que el aparato 200 tiene en común con el aparato 100 se espera que funcionen sustancialmente del mismo modo y sustancialmente a las mismas condiciones, que se han descrito antes en relación con la Figura 1, y no se describirán en lo sucesivo con más detalle.

El separador de vapor-líquido 8 actúa de forma deseable para separar al menos parcialmente el efluente del reactor 3 en una corriente de vapor y una corriente de líquido, sin cambiar la presión sustancialmente de la presión en el interior del reactor 3. El producto de reacción vapor separado por el separador de vapor-líquido 8 es descargado a través de la tubería 23 al enfriador 9 y se espera que contenga propilenglicol, agua, hidrógeno y subproductos. Más en particular, el producto de reacción líquido puede comprender probablemente al menos aproximadamente 40 por ciento en peso de propilenglicol, de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 10 por ciento en peso de hidrógeno, de aproximadamente 50 por ciento en peso a aproximadamente 60 por ciento en peso de agua, y constituyendo el resto subproductos. La temperatura en el enfriador 9 preferiblemente es tal que sustancialmente todo el producto de reacción vapor está condensado, por ejemplo, a una temperatura de menos de aproximadamente 100 °C. El líquido condensado en el enfriador 9 es transferido al depósito de producto 6 a través de la tubería 24, mientras que el hidrógeno exento de líquidos condensables puede reciclarse al reactor 3 a través de la tubería 18 o, de forma alternativa, desecharse a través de la tubería 24.

El separador de vapor-líquido 8 está unido en comunicación de fluido con el separador de vapor-líquido 4 a través de la tubería 22 y el producto de reacción líquido separado en el separador de vapor-líquido 8 es transferido al separador de vapor-líquido 4 de este modo. El separador de vapor-líquido 4 actúa separando el producto de reacción del reactor 3 en porciones líquido y vapor, a través de una reducción en la presión en la corriente de producto de reacción, como se describe en relación con el aparato 100.

Finalmente, la Figura 3 muestra un aparato 300 útil para llevar a cabo un procedimiento de hidrogenación de la presente invención y, en particular, para llevar a cabo dicha realización de la invención en la que se utiliza de forma deseable glicerina bruta como material de partida, en lugar de glicerina refinada o purificada. Además de los componentes dados a conocer y descritos en relación con las Figura 1 y 2, el aparato 300 comprende una materia prima de reactante bruto 40, tubería 27 y columna de destilación 41, de modo que el reactante bruto (en este caso glicerina, que contiene de forma típica 1-4 % de sales, además de metanol y agua) puede usarse para suplementar o reemplazar reactante suministrado por la materia prima de reactante 2, que de otro modo deseablemente comprendería menos de 0,1 % de contaminantes.

En la operación del aparato 300, una porción del propilenglicol en el depósito de producto 6 es extraída a través de la tubería 27 y mezclada con glicerina bruta suministrada por la materia prima de reactante bruto 40. La mezcla de glicerina / propilenglicol, que también contiene agua y otros componentes ligeros de la glicerina bruta y el propilenglicol, es fraccionada en la columna de destilación 41. El agua y los otros componentes ligeros de ambas corrientes son extraídos en cabeza, mientras que las colas de mezcla de propilenglicol/glicerina son descargadas a través de la tubería 28 y está seca y exenta de agua y componentes ligeros. De forma ventajosa, la temperatura de ebullición relativamente baja del propilenglicol (185 °C) hace posible eliminar el agua y los componentes ligeros en cabeza sin exponer la glicerina a temperaturas excesivamente altas.

La mezcla de propilenglicol/glicerina descargada a través de la tubería 28 es alimentada al evaporador ultrarrápido/condensador 12, en el que puede obtenerse un vacío de hasta 10-30 mmHg (1,3-4,0 kPa), debido a la ausencia de agua y otros componentes ligeros. La presencia de propilenglicol ayuda además a evaporar la glicerina menos volátil. El vapor de cabeza del evaporador ultrarrápido, cuando se condensa, está sustancialmente exento de sales y otros no volátiles y puede ser alimentado al reactor 3 para reemplazar parte o toda la glicerina purificada suministrada por la materia prima de reactante 2. Las sales y otros no volátiles, así como una porción de la glicerina, pueden ser descargados a través de la tubería 31 y desecharse.

La composición de producto de reacción presente en el depósito de producto 6, en el caso de cualquiera de los aparatos 100, 200 o 300, comprenderá, de forma deseable, propilenglicol (de aproximadamente 70 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso) y agua (de aproximadamente 18 % a aproximadamente 23 %), y también puede comprender cantidades minoritarias de glicerol sin reaccionar, 1,2-etanodiol, alcoholes tales como etanol y propanol, y acetol, y otros subproductos de reacción o intermedios.

Un producto de reacción proporcionado por el procedimiento de la presente invención es adecuado para su uso directo como un producto final en muchas aplicaciones, sin embargo, y si se desea, el producto de reacción puede extraerse a través de la tubería 19 y procesarse adicionalmente para la elaboración de otros productos finales.

55 Ejemplo comparativo 1

Esta reacción se realizó para ilustrar la adición de una cantidad menor, por ejemplo, 5 por ciento en peso de agua, sobre la tasa de conversión y selectividad de una reacción de hidrogenación convencional en la que deseablemente se convierte glicerina en propilenglicol.

5 Se cargaron 400 g de un catalizador de cobre, BASF Cu-1234, 10-14 de malla, en un reactor con una camisa de aceite (2,54 cm de diámetro externo x 83 cm de longitud). El catalizador se activó inyectando nitrógeno en el reactor y, mientras se inyectaba, calentando el reactor hasta una temperatura de aproximadamente 130 °C. A esta temperatura, se añadió hidrógeno (aproximadamente 5 % v/v) a la purga de nitrógeno y la temperatura del reactor se elevó hasta aproximadamente 185 °C. Después de 20 horas a 185 °C, se aumentó el contenido en nitrógeno en la corriente de purga de nitrógeno hasta aproximadamente 10 % v/v. A continuación, la temperatura del reactor se mantuvo a aproximadamente 185-190 °C durante otras 24 horas y, a continuación se enfrió hasta 150 °C.

10 Se inició la adición de composición de alimentación líquida de glicerina al 60 % (calidad USP) y propilenglicol al 40 % (calidad bruto, 95 %) al reactor a un caudal de consigna de 1,0 ml/min, en dirección ascendente, simultáneamente con un flujo de gas hidrógeno al 100 % a una velocidad de aproximadamente 315 sccm. Después de tres horas, la temperatura del reactor se elevó hasta aproximadamente 195 °C, la presión se ajustó a aproximadamente 2,75 MPa, y el caudal de alimentación de líquido se redujo hasta un caudal de consigna de aproximadamente 0,5 ml/min.

15 Después de 745 horas de operación, el análisis de la corriente de producto resultante mostró una conversión de glicerina media del 80 % y una selectividad molar media de propilenglicol de aproximadamente 89 % durante un período de 100 horas. Después de 100 horas, en estas condiciones de operación, la composición de alimentación líquida se ajustó para que fuera aproximadamente glicerol al 37,5 %, propilenglicol al 57,5 % y agua al 5 %. El análisis de la corriente de producto resultante mostró una conversión de glicerina media del 67 % y una selectividad molar media de propilenglicol de 89 % durante un período de 70 horas. Los resultados completos para este ejemplo se muestran en la Tabla 1, siguiente.

TABLA 1

	alimentación de glicerol al 60 %/PG al 40 %						alimentación de glicerol al 37,5 %/PG al 57,5 %/H ₂ O al 5 %					
Horas	755	820	827	843	851	Media	867	875	891	899	915	Media
Temp (°C)	198	197	197	197	197		197	196	197	197	198	
Presión (kPa)	2,83	2,76	2,85	2,78	2:81		2,83	2,78	2,69	2,79	2,73	
Flujo de H ₂ (sccm)	316	318	317	317	315		317	316	318	334	315	
Flujo de líquido (g/min)	0,57	0,56	0,57	0,56	0,57		0,64	0,64	0,64	0,63	0,63	
Conversión de glicerol	86 %	80 %	78 %	79 %	77 %	80 %	67 %	67 %	67 %	68 %	67 %	67 %
Selectividad de PG	85 %	89 %	92 %	90 %	89 %	89 %	89 %	88 %	88 %	93 %	87 %	89 %

Este ejemplo muestra así que la adición de un 5 % de agua dio lugar a una disminución en la conversión de glicerina a propilenglicol, aunque la selectividad se mantuvo constante.

25 **Ejemplo 2** (no es un ejemplo de la presente invención)

Este ejemplo se llevó a cabo para ilustrar la productividad, conversión de glicerina y selectividad de PG conseguida cuando se lleva a cabo el procedimiento de hidrogenación de la invención como un procedimiento continuo con dioxano como disolvente no acuoso.

30 Se cargaron 34 g de un catalizador de cobre y cromo, Johnson-Matthey 60/35T, en un reactor con una camisa de aceite de lecho fijo. El catalizador se activó a 185-200 °C con hidrógeno al 5 % en nitrógeno. Se hizo operar el reactor a 203 °C-205 °C y 2,86-3,10 MPa con una alimentación de glicerina al 30 % en PG a un caudal de 0,25 ml/min. Se consiguió una productividad de 0,12 g de PG/(ml de catalizador-h) a una conversión de glicerina del 88 % y con una selectividad de PG de 88 %. Se cambió la alimentación a PG al 12 %, glicerina al 26 % y dioxano al 62 % y se dobló el caudal hasta 0,50 ml/min. La productividad aumentó hasta 0,24 g de PG/(ml de catalizador-h) a una conversión de glicerina de 85 % y con una selectividad de PG del 99 %. Los resultados de este experimento se resumen en la Tabla 2 siguiente y muestran que el uso de dioxano como disolvente no acuoso en el presente procedimiento dio lugar sustancialmente a la misma conversión de glicerina, pero con un aumento sustancial en la productividad y en la selectividad de PG.

TABLA 2

alimentación de glicerol al 30 %/PG al 60 %		alimentación de glicerol al 26 %/PG al 12 %/dioxano al 62 %								
Horas	46,7	68,2	97,3	140,7	164,1	166,71	172,71	215,2	218,5	220,9
Temp (°C)	202,7	202,9	202,9	202,9	202,9	204,7	204,8	205	204,9	205
Presión (kPa)	2,83	2,88	2,85	2,90	2,91	2,81	2,84	3,01	2,80	2,89
Flujo de H ₂ (sccm)	53,8	53,7	53,7	53,7	53,8	53,6	53,7	53,6	53,7	53,7
Flujo de líquido (g/min)	0,290	0,267	0,238	0,265	0,250	0,518	0,541	0,519	0,533	0,530
Productividad (g PG/g-h)	0,073	0,091	0,080	0,086	0,085	0,226	0,172	0,146	0,151	0,148
Conversión de glicerina	75 %	89 %	88 %	88 %	88 %	85 %	85 %	76 %	75 %	76 %
Selectividad de PG	76 %	89 %	88 %	85 %	90 %	139 %	101 %	99 %	100 %	99 %

¹ Estas medidas se tomaron durante la transición de la alimentación, las medidas a 215,2, 218,5 y 220,9 son representativas de condiciones en estado estacionario

Ejemplo 3 (no es un ejemplo de la presente invención)

- 5 Este ejemplo se llevó a cabo para ilustrar la conversión de glicerina y selectividad de PG conseguida cuando se lleva a cabo el procedimiento de hidrogenación de la invención como un procedimiento por lotes con diversos disolventes no acuosos.

Se activó un catalizador de cobre y cromo Johnson Matthey Pricat 60/35T haciendo pasar una corriente de hidrógeno al 5 % / nitrógeno a 100 cm³/min sobre los gránulos a 185 °C durante aproximadamente 16,7 horas y, a continuación durante 2 horas a 200 °C en un tubo de vidrio horizontal. El tubo enfriado, sellado que contenía el catalizador se transfirió a una caja seca y el catalizador se transfirió a un frasco de almacenamiento.

El reactor utilizado fue un reactor de alta presión de Parr de acero inoxidable convencional de 300 ml equipado con un agitador en cruz con dispersión de aire (eje hueco), un tubo de muestreo por inmersión, una cesta de catalizador y un termopar interno. El disolvente no acuoso se mezcló con glicerina en una relación en peso de disolvente/glicerina de 70/30 y se añadieron al reactor aproximadamente 120 ml de esta mezcla. El reactor se cargó con 18 g de catalizador activado bajo una atmósfera inerte. El reactor sellado se retiró al laboratorio y se inyectó (presión/ventilación) cuatro veces con 50 psig (450 kPa) de nitrógeno, luego una vez con 400 psig (2900 kPa) de hidrógeno. El agitador se puso en funcionamiento, se presurizó el reactor con hidrógeno hasta 400 psig (2900 kPa) a temperatura ambiente y se calentó hasta 200 °C. La presión se mantuvo a 400-500 psig (2900-3500 kPa) durante el tiempo de funcionamiento de 10 horas.

El análisis del producto de reacción resultante se llevó a cabo con un cromatógrafo de gases (HP 6890) equipado con un detector de ionización a la llama. La conversión se calculó como sigue: Conversión = 1 - (moles de glicerina cargados / moles de glicerina que quedan). La selectividad se calculó como sigue: (moles de PG finales - moles de PG iniciales) / (moles de glicerina iniciales - moles de glicerol finales). Los resultados para cada uno de los disolventes no acuosos se muestran a continuación en la Tabla 3.

TABLA 3

Disolvente no acuoso	Productividad (g PG/(g catalizador/h))	Conversión de glicerina	Selectividad de PG	Porcentaje en peso de OH en el disolvente	Peso equivalente de hidroxilo
Propilenglicol	0,114	81	79	42	38
Dipropilenglicol	0,129	82	87	25,3	67,1
Éter metílico de dipropilenglicol	0,148	99	87	11,5	148
Éter metílico de tripropilenglicol con 11 por ciento en peso de PG		97	87	12,2	188
Trietilenglicol	0,055	40	70,6	22,6	75

(continuación)

Disolvente no acuoso	Productividad (g PG/(g catalizador/h))	Conversión de glicerina	Selectividad de PG	Porcentaje en peso de OH en el disolvente	Peso equivalente de hidroxilo
Éter metílico de trietilenglicol	0,103	65	80,7	10,4	164
Polietilenglicol (400 peso molecular promedio en peso)	0,113	61,7*	94	8,5	200
Éter metílico de polietilenglicol (550 peso molecular promedio en peso)	0,153	93	87	3,1	550

* Solo se utilizaron 15,5 g de catalizador activado en el ejemplo - extrapolando a 18 g, la conversión sería aproximadamente 71,7 %

5 Este ejemplo muestra así que disolventes no acuosos con un menor porcentaje en peso de OH en el disolvente, y así un mayor peso equivalente de hidroxilo, pueden proporcionar una mayor conversión y selectividad al compararlos con el propilenglicol. Este ejemplo también muestra que los éteres proporcionaron mejor conversión y selectividades que los glicoles correspondientes, es decir, el éter metílico de trietilenglicol proporcionó mejor conversión y selectividad que el trietilenglicol.

Ejemplo 4

10 Este ejemplo se llevó a cabo para ilustrar la conversión de glicerina y selectividad de PG conseguida cuando el procedimiento de hidrogenación de la invención se llevó a cabo con un catalizador que tiene poco o nulo volumen de microporos y una superficie específica mayor o igual que aproximadamente 10 m²/g.

15 Se cargó un reactor de lecho fijo (reactor tubular de acero inoxidable de 1,27 cm (1/2") de diámetro) con 15 g de cobre Raney® (W.R. Grace) 8-12 de malla, y que tenía una superficie específica total de aproximadamente 12 m²/g. El área por encima y por debajo del lecho de catalizador se llenó con arena y el reactor se calentó hasta 185 °C bajo un flujo de nitrógeno para secar concienzudamente el catalizador.

20 El reactor se alimentó con hidrógeno al 5 % en nitrógeno a 255 sccm durante 12 horas, momento en el que se cambió la alimentación a hidrógeno al 100 % a un caudal de 79 sccm y el reactor se presurizó a aproximadamente 400 psi, o aproximadamente 2,75 MPa. A las 47 horas, se inició una alimentación líquida que comprendía glicerina al 30 % en propilenglicol y a un caudal de 0,35 ml/min. Después de 76 horas de tiempo de funcionamiento, se elevó la temperatura hasta 190 °C y, después de 100 horas, se elevó hasta 200 °C. La conversión de glicerina y la selectividad de PG para este caudal se muestran en la Figura 4. Como se muestra, la conversión de glicerina es de aproximadamente 18 % a aproximadamente 27 %, con una selectividad de PG de aproximadamente 95 % ± 1 %.

25 A las 214 horas, se redujo el caudal de alimentación de líquido hasta 0,25 ml/min, y se redujo de nuevo hasta 0,10 ml/min a las 292 horas. A las 331 horas, se redujo el flujo de H₂ hasta 26 sccm. La conversión de glicerina y la selectividad de PG para estas condiciones se muestran en la Figura 4. Como se muestra, la conversión de glicerina es de aproximadamente 50 % a aproximadamente 60 % con una selectividad de PG correspondiente de aproximadamente 96 % ± 1 %.

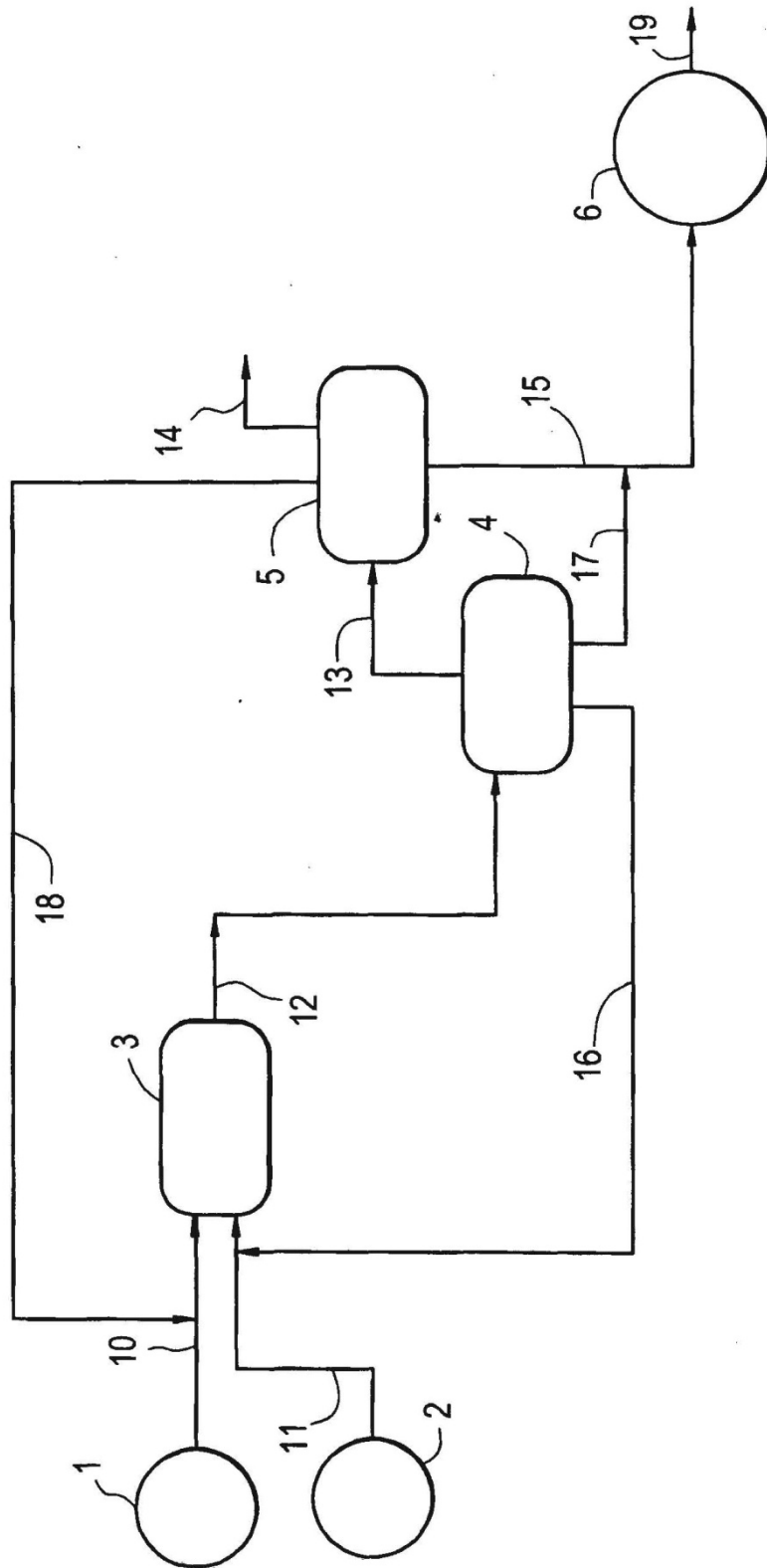
30 A las 772 horas, se cambió la alimentación de líquido hasta glicerina al 30 % en dipropilenglicol. Los datos para las primeras 1500 horas de operación de este procedimiento de ejemplo se muestran en las Figuras 5-7. Como se muestra en la Figura 5, con propilenglicol como disolvente, la conversión de glicerina aumentó hasta aproximadamente 60 %. Como se muestra en la Figura 6, cuando se cambió el disolvente de PG a DPG, se produjo un aumento inicial en la conversión de glicerina hasta aproximadamente 80 %, sin embargo, la conversión de glicerina disminuyó con el tiempo hasta aproximadamente 65 %. Como se muestra en la Figura 7, la conversión de glicerina aumentó hasta aproximadamente 80 %, sin cambio significativo en la selectividad (96 %) aumentando la temperatura de reacción hasta 210 °C. Como se muestra también en la Figura 7, se consiguió un aumento adicional en la conversión de glicerina hasta aproximadamente 95 % aumentando la temperatura de reacción adicionalmente hasta 220 °C. A 220 °C se produjo una disminución en la selectividad de propilenglicol hasta aproximadamente 93 %. Finalmente, y como también se muestra en la Figura 7, cambiar la alimentación hasta glicerina al 30 % en agua a 220 °C dio como resultado una menor conversión de glicerina (~ 50 %) y menor selectividad de propilenglicol (84 %), ilustrando una vez más el impacto negativo del agua sobre la productividad de propilenglicol.

40

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de hidrogenación que comprende:
- 5 (a) combinar una materia prima de glicerina con un disolvente no acuoso para formar una mezcla de disolvente no acuoso/glicerina;
- (b) poner en contacto la mezcla de disolvente no acuoso/glicerina con hidrógeno en presencia de un catalizador de cobre y aluminio en un reactor adiabático para formar un producto de reacción de propilenglicol; y
- (c) extraer al menos una porción de todo el agua presente en el producto de reacción con un procedimiento de extracción de agua realizado al menos en parte por el calor de reacción de la reacción de hidrogenación;
- 10 en el que el disolvente no acuoso comprende un disolvente con un % en peso de hidroxilo menor de 45 y un peso equivalente de hidroxilo mayor de 30, y
- en el que el catalizador de aluminio y cobre es Cu/Al 50-55 %/50-45 % con un volumen de microporos bajo o nulo.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el disolvente no acuoso comprende el producto de reacción.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la glicerina es glicerol bruto.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de disolvente no acuoso/glicerina tiene menos de 5 por ciento en peso de agua, y en el que el producto de reacción propilenglicol comprende menos de 17 por ciento en peso de agua.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el que el producto de reacción propilenglicol comprende menos de 6 por ciento en peso de agua.
- 20 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el disolvente no acuoso comprende un producto de reacción, y antes de la etapa de contacto, la mezcla de producto de reacción/glicerina es sometida a una etapa de destilación.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el producto de la etapa de destilación es sometido a una etapa de evaporación ultrarrápida/condensación antes de la etapa de contacto.
- 25 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el catalizador de cobre y aluminio tiene una superficie específica total de al menos 10 m²/g.

FIG. 1
100



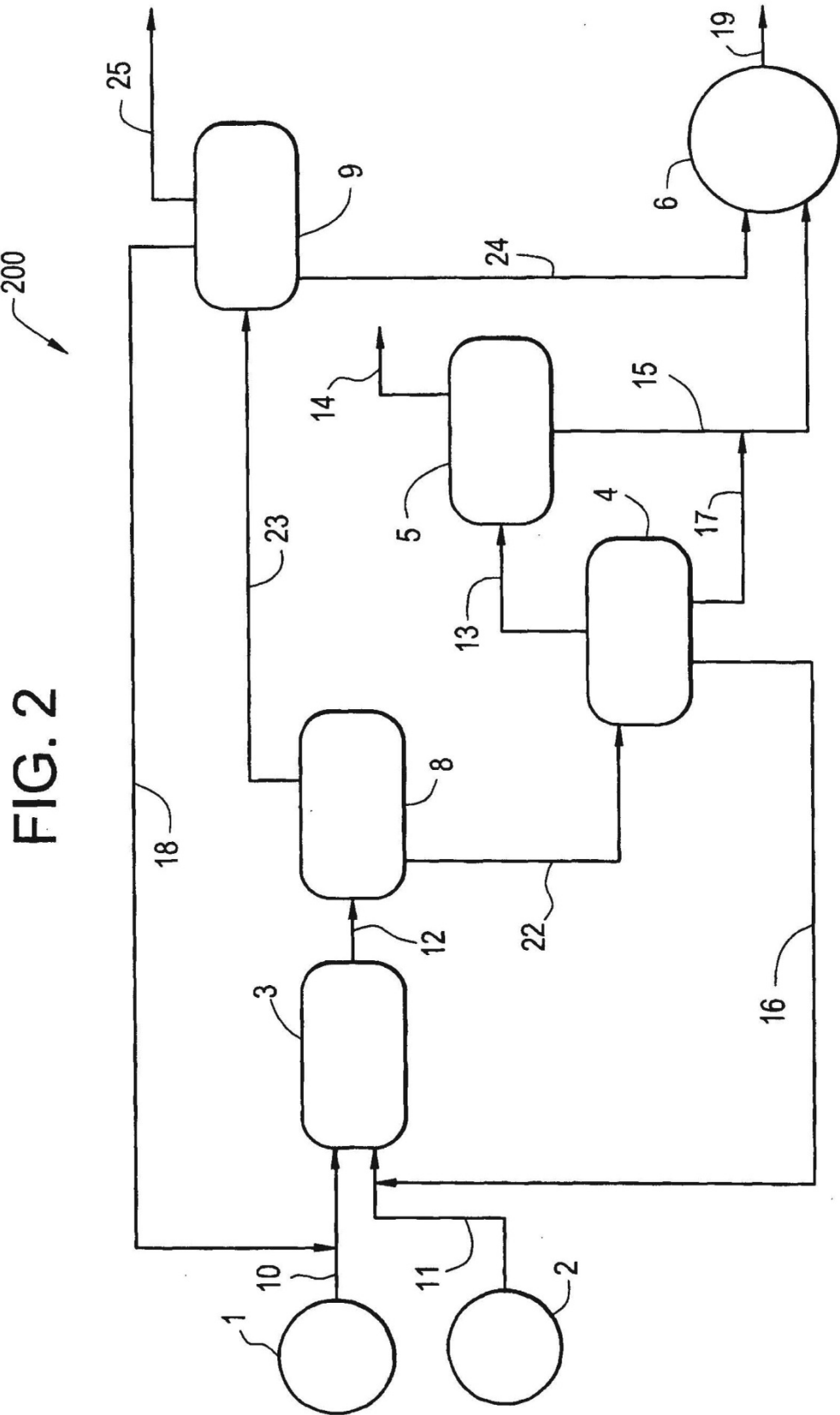


FIG. 3

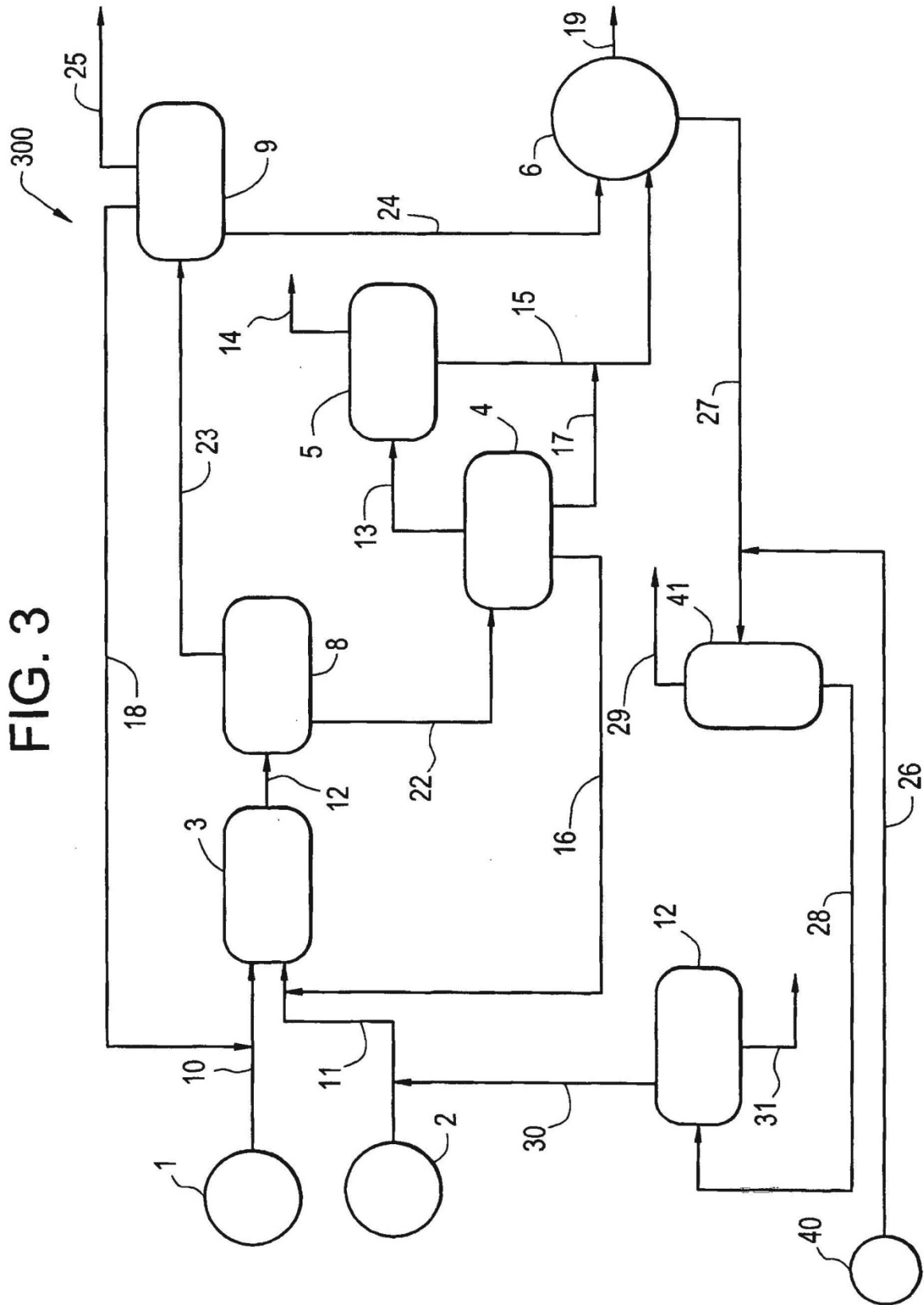


FIG 4
Ejecución en reactor continuo con 15 g de cobre Raney
Condiciones iniciales

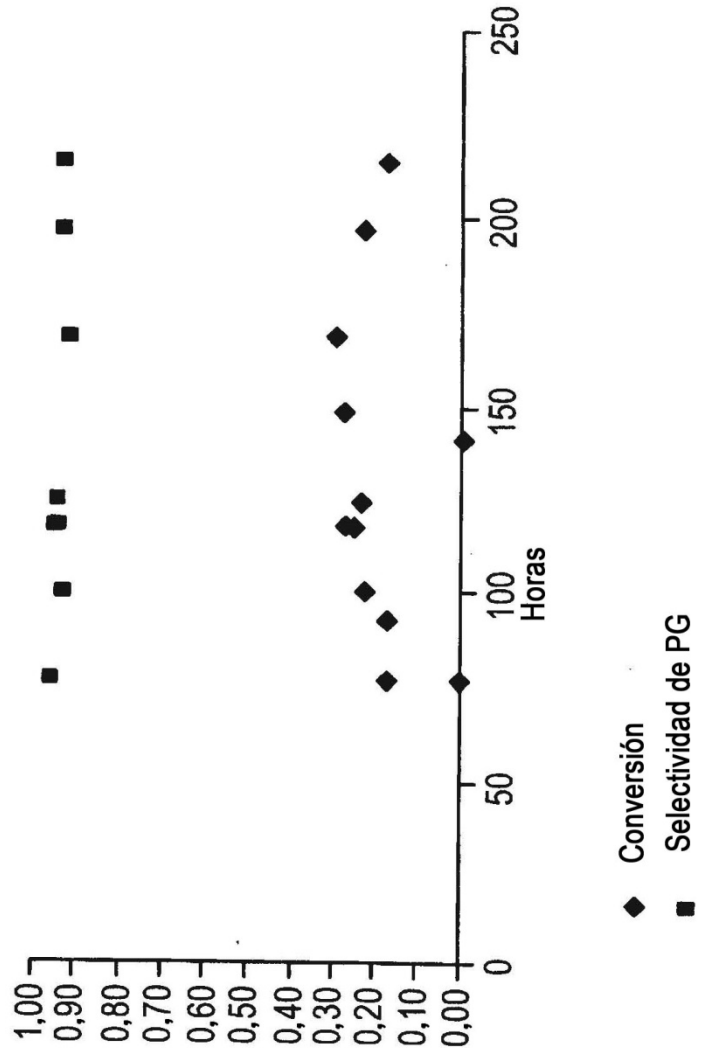


FIG 5
Ejecución en reactor continuo con 15 g de cobre Raney
214 a 770 horas

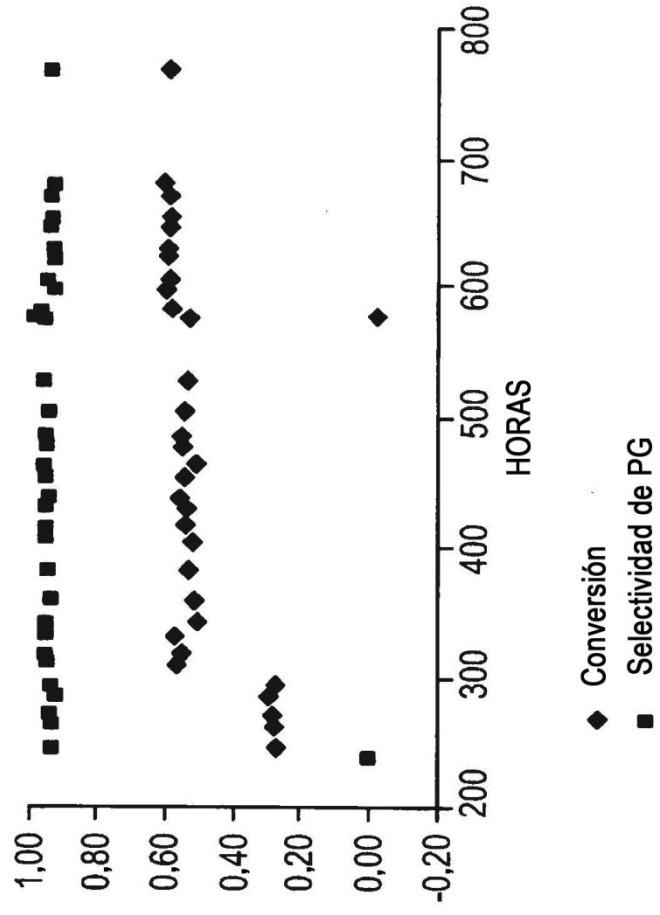


FIG 6
Ejecución en reactor continuo con 15 g de cobre Raney

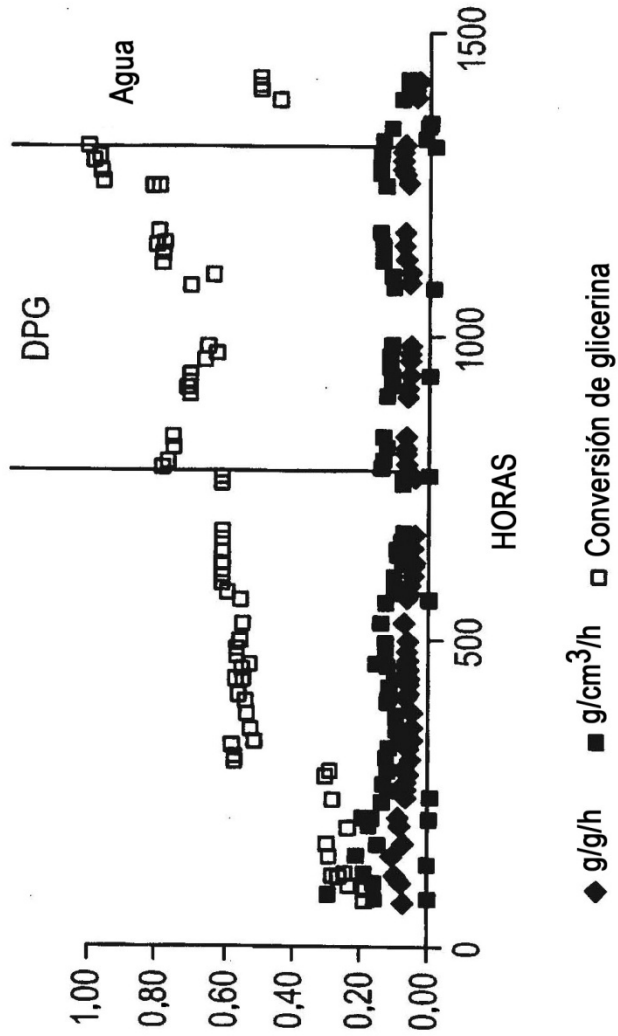


FIG 7
Ejecución en reactor continuo con 15 g de cobre Raney

