

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 254**

51 Int. Cl.:

C07C 29/60 (2006.01)

C07C 29/145 (2006.01)

C07C 29/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2011 E 11725796 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2540692**

54 Título: **Producción de propilenglicol a partir de glicerol**

30 Prioridad:

24.02.2010 BR PI1000430

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

28.04.2016

73 Titular/es:

**PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS
(100.0%)**

**Avenida República do Chile 65
Rio de Janeiro, RJ, BR**

72 Inventor/es:

**RABELLO, CARLOS RENÉ KLOTZ;
GOMES, MARLITO JUNIOR;
SIQUEIRA, BERNARDO GALVÃO;
DE MENEZES, RAPHAEL BEZERRA;
HUZIWARA, WILSON KENZO;
YAMADA, TOMAS SHINOBU;
DE OLIVEIRA, LIGIA MARIA MARCARELI;
OLIVEIRA, GISELLE DE CARVALHO y
CANDIDO, WILLIAM VICTOR CARLOS**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 568 254 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

Producción de propilenglicol a partir de glicerol

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a procesos para la producción de propilenglicol a partir de glicerol. Específicamente, la invención se refiere a la producción de propilenglicol a partir de glicerol mediante una reacción de hidrogenolisis.

10 **Antecedentes de la invención**

En la actualidad se observa un significativo aumento en el suministro de glicerol en el mercado, debido en gran medida a la expansión a nivel mundial de la producción de biodiésel. En el proceso de producción de biodiésel, el glicerol es un subproducto generado con una relación en peso de 10/1 (biodiésel/glicerol).

15 Sin embargo, este exceso en el suministro de glicerol tiene un impacto directo sobre la reducción de su valor comercial, de tal manera que su uso en otras aplicaciones diferentes se vuelve viable.

20 Se han iniciado diversos estudios con el objetivo de hacer uso de este glicerol adicional como materia prima para la producción de nuevos productos.

El número de publicaciones técnicas sobre este tema está aumentando, tal como lo hacen las soluciones que se idean para utilizar este glicerol adicional.

25 Uno de los productos bajo investigación que está suscitando interés es propilenglicol y su producción a partir de glicerol, cualquiera que sea su origen.

Técnica anterior

30 Con respecto a la técnica anterior en este campo, los inventores pueden mencionar en particular algunos documentos que son representativos del desarrollo de procesos que se refieren a este sujeto.

35 El documento WO 2008/051540 A2 (*Archer-Daniels-Midland Company*) presenta un proceso para la producción de propilenglicol a partir de glicerol que utiliza un reactor de lecho fluidizado funcionando a temperaturas en el intervalo de 178 °C a 205 °C, presiones en el intervalo de 8.274 kPa a 11.032 kPa (1200 psi a 1600 psi), con una relación molar hidrógeno/glicerol en el intervalo de 1:1 a 10:1, y una velocidad espacial en el intervalo de 0,5 h⁻¹ a 10 h⁻¹. El alimento suministrado al reactor es una solución, predominantemente acuosa, que contiene al menos un 30 % en peso de glicerol en un medio alcalino seleccionado entre hidróxidos metálicos, alcóxidos, sales básicas y óxidos metálicos.

40 El documento WO 2007/053705 A2 (*University of Missouri Board of Curators*) presenta un proceso para producir una mezcla de acetol y propilenglicol en cualquier proporción a partir de glicerol en fase vapor. La presión parcial del glicerol está en el intervalo de 1 kPa a 50 kPa (0,01 bar a 0,5 bar) y la temperatura está en el intervalo de 80 °C a 300 °C. La presión parcial del hidrógeno está en el intervalo de 1 kPa a 2500 kPa (0,01 bar a 25 bar). Se usa un catalizador heterogéneo que tiene al menos un elemento del grupo I o VIII de la tabla periódica, rutenio, cobre, cromo, o una combinación de estos elementos.

45 Los documentos US 2005/0244312 y PI 0507874-1 (Galen J. Suppes, William Rusty Sutterlin y Mohanprasad Dasari) presentan procesos para la producción de acetol, propilenglicol o una mezcla de glicerol y propilenglicol, principalmente para uso como anticongelante, a partir de glicerol como materia prima. Para la producción de propilenglicol, el énfasis se pone en un proceso realizado en dos etapas, siendo la primera etapa la producción de acetol mediante destilación reactiva, donde el glicerol se deshidrata, obteniendo acetol mediante un catalizador, destilándose el acetol inmediatamente a partir de la mezcla de reacción mediante un catalizador. Esta primera etapa emplea reactores en modo discontinuo o semidiscontinuo, una temperatura en el intervalo de 170 °C a 270 °C, una presión en el intervalo de 2 kPa a 2500 kPa (0,2 bar a 25 bar), el glicerol para alimentación debe contener entre 0 y 15 % en peso de agua, con un catalizador heterogéneo que puede tener un elemento seleccionado entre paladio, níquel, rodio, cromo, cobre o una combinación de estos, preferentemente un catalizador basado en una combinación de cobre y cromo. En una segunda etapa, el acetol producido se mezcla con hidrógeno y experimenta la hidrogenación a propilenglicol mediante un catalizador. En esta segunda etapa, el tiempo de reacción está en el intervalo de 0,1 a 24 horas, las temperaturas están en el intervalo de 50 °C a 250 °C, preferentemente de 150 °C a 220 °C, la presión está entre 100 kPa y 2500 kPa (1 bar y 25 bares), preferentemente entre 1000 kPa y 2000 kPa (10 bar y 20 bar), la alimentación de acetol contiene un máximo de 50 % en peso de agua, preferentemente entre 0 % y 35 %, con un catalizador que se puede seleccionar de la misma manera que para la primera etapa, prefiriéndose un catalizador basado en una combinación de cobre y cromo.

65

5 El documento WO 2008/049470 A1 (*Clarianf International Ltd.*) presenta un proceso de autoclavado para la producción de propilenglicol a partir de glicerol, donde dicho glicerol debe tener una pureza de al menos un 95 %, bajo presión de hidrógeno en el intervalo de 2000 kPa a 10000 kPa (20 bar a 100 bar), a una temperatura en el intervalo de 180 °C a 240 °C y en presencia de un catalizador que comprende de 20 % a 0 % de óxido de cobre, de 30 % a 70 % de óxido de cinc y de 1 % a 10 % de óxido de manganeso.

10 El documento WO 2007/010299 (*Davy Process Technology Ltd.*) presenta un proceso para la producción de propilenglicol a partir de glicerol, llevado a cabo en la fase vapor en presencia de un catalizador basado en cobre. La temperatura del proceso está en el intervalo de 160 °C a 260 °C y la presión está en el intervalo de 1000 kPa a 3000 kPa (10 bar a 30 bar). La relación volumétrica de hidrógeno a glicerol está entre 400:1 y 600:1 con una velocidad espacial entre 0,01 h⁻¹ y 2,5 h⁻¹.

15 El documento WO 2008/012244 (*Davy Process Technology Ltd.*) presenta modificaciones al proceso del documento anteriormente mencionado y agrega varias etapas al proceso poniendo el énfasis sobre la reducción de la cantidad de hidrógeno requerida para el proceso cuando se hace funcionar en este régimen por etapas.

20 El documento WO 03/035582 (*Battelle Memorial Institute & Michigan State University*) presenta un proceso para la hidrogenolisis de azúcares que contienen 6 átomos de carbono y polioles, incluyendo glicerol, utilizando un catalizador sólido multimetalico que contiene renio. El proceso se realiza a una temperatura en el intervalo de 120 °C a 250 °C, con un pH del alimento líquido en el intervalo de 8 a 13 y una presión de hidrógeno durante la reacción de hidrogenolisis del glicerol que varía de 4.137 kPa a 12.411 kPa (600 psi a 1800 psi).

25 El documento WO 2008/133939 (*Archer-Daniels-Midland Company*) presenta un proceso de hidrogenolisis catalítica del glicerol en el cual la velocidad espacial del alimento está en el intervalo de 0,5 h⁻¹ a 2,5 h⁻¹. El alimento está compuesto de una solución que contiene entre 25 % y 40 % de glicerol USP (*United States Pharmacopeia*), alcalinizada con hidróxido o alcóxido de sodio o potasio de tal manera que se obtiene un pH en el intervalo de 6 a 14. La presión de hidrógeno está entre 3635 kPa y 13790 kPa (500 psi y 2000 psi), a una temperatura en el intervalo de 150 °C a 300 °C y una relación molar de hidrógeno/glicerol entre 1:1 a 10:1.

30 El documento resalta que, a pesar de producir propilenglicol como compuesto principal, existe una formación de butanodiolos y una proporción de otros dioles en el intervalo de 0,04 % a 2,31 %.

35 La sección de purificación/separación de productos propuesta en este proceso comprende una etapa de eliminación de los agentes alcalinizantes mediante una resina de intercambio iónico y con etapas de destilación de los productos. En la primera columna de destilación, se eliminaron el agua y los alcoholes ligeros en la parte superior que se envían a una segunda columna de destilación para su separación. El efluente procedente de la cola de la primera columna de destilación se encamina a una pluralidad de columnas de destilación de pequeño tamaño, donde el agua residual y el glicerol sin convertir se separan. La corriente enriquecida con propilenglicol se conduce a una columna de destilación para la separación de otros subproductos, principalmente etilenglicol.

40 El documento US 2008/0275277 A1 (*Peter Kalagias*) presenta un proceso para la purificación de propilenglicol y etilenglicol, producidos a partir de una fuente renovable. El proceso usa un disolvente polar para ayudar a la separación mediante destilación de los componentes de la mezcla. En este proceso, una mezcla de polioles producida en la hidrogenolisis de la materia prima renovable, incluyendo glicerol, se mezcla con un disolvente polar que no forma un azeótropo con los componentes de la mezcla, y se destila a continuación. Este tipo de destilación, denominada destilación extractiva, se usa cuando los componentes de una mezcla tienen una volatilidad relativamente baja, lo que reduce las posibilidades de una separación eficaz mediante destilación convencional. El disolvente polar que se añade interactúa de diferentes maneras con los componentes de la mezcla, lo que produce un cambio en la volatilidad relativa de los componentes, posibilitando, de esta forma, su separación.

50 El documento WO 2010/102361 divulga un método para producir propilenglicol a partir de un glicerol de biodiésel.

55 Se ha observado que las investigaciones siguen en curso, aunque se observa que los procesos mencionados anteriormente se preocupan muy poco de la etapa de separación de los productos.

La presente invención presenta una ruta alternativa para obtener propilenglicol, con el refinamiento del proceso como conjunto; así como la recuperación, separación y tratamiento final de los productos obtenidos.

60 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de propilenglicol a partir de glicerol, en el cual las reacciones tienen lugar en la fase líquida y el glicerol usado como materia prima es, específicamente, el subproducto del proceso para obtener biodiésel.

65 El glicerol obtenido a partir del biodiésel, denominado glicerol bruto, se produce con una pureza en el intervalo de 40 % a 85 %. Para que se pueda usar como materia prima para la producción de un propilenglicol de acuerdo con la

presente invención, debe purificarse por medio de procesos de purificación normalmente empleados en la industria, proporcionando un glicerol con un grado de pureza en el intervalo de 90 a 99,9 % en peso.

La transformación de este glicerol purificado en propilenglicol se efectúa mediante una reacción de hidrogenolisis, que se lleva a cabo en la fase líquida, teniendo lugar las dos etapas de la reacción simultáneamente y en el mismo reactor.

En la primera etapa del glicerol, bajo la acción de la temperatura y un catalizador, se transforma en acetol y agua. En la segunda etapa del acetol, bajo la acción de un catalizador y gas hidrógeno, se transforma en propilenglicol.

El gas de recirculación se lleva a un reactor de metanación, para convertir las impurezas de CO y CO₂ presentes en la corriente de recirculación del hidrógeno en metano, para la posterior recirculación al reactor, minimizando los efectos de la desactivación del catalizador y manteniendo la conversión del glicerol por encima del 95 % y la selectividad del propilenglicol por encima del 90 %.

El efluente procedente del reactor se dirige a una sección para la separación y la purificación, después de lo cual se obtiene un producto final con alta pureza y bajo contenido de impurezas.

De acuerdo con ello, la presente invención proporciona a un proceso para la producción de propilenglicol a partir de glicerol, donde el glicerol empleado como materia prima puede tener cualquier origen, y el proceso comprende las siguientes etapas que se deben llevar a cabo:

a) someter el glicerol (G) recibido de la producción de biodiésel y con impurezas a una etapa de purificación (P) para eliminar las impurezas (I) mediante cualquier proceso de purificación conocido, siempre que dicho proceso suministre un glicerol con un grado de pureza en el intervalo de 90 a 99,9 % en peso;

b) proceder a la reacción de hidrogenolisis, en un reactor adiabático de lecho fijo (1) que funciona en flujo descendente, en la fase líquida, donde dos etapas de la reacción tienen lugar simultáneamente de la siguiente forma:

- activar un catalizador basado en cromito de cobre haciendo pasar hidrógeno a través del mismo;
- presurizar el reactor de lecho fijo (1) a una presión que puede ser 2 en el intervalo de 490 kPa a 4903 kPa (5 kgf/cm² a 50 kgf/cm²),
- aumentar la temperatura del lecho del catalizador a una temperatura de trabajo que está en el intervalo de 160 °C a 260 °C;
- comenzar la admisión del glicerol purificado con un determinado contenido de agua a través de una línea de alimentación (12) y comenzar la admisión del hidrógeno a través de una línea de gas (13), con una relación molar de glicerol a hidrógeno en el intervalo de 10 mol/mol a 120 mol/mol y una velocidad espacial en el intervalo de 0,1 h⁻¹ a 10 h⁻¹ con respecto al reactivo limitante (glicerol);

c) enfriar mediante un enfriador (R) y retirar el efluente preferentemente de la parte inferior de este reactor y enviarlo a través de una línea de producto reaccionado (11);

d) enviar el efluente desde el reactor de lecho fijo (1) a través de la línea de producto reaccionado (11) a un recipiente de separación de fases (2), para eliminar una corriente que contiene hidrógeno y compuestos ligeros no condensables mediante una primera corriente superior (21), y eliminar el efluente líquido mediante una primera corriente inferior (22);

e) enviar la primera corriente superior (21) recibida desde el recipiente de separación de fases (2) a un compresor de recirculación (3), que comprime el contenido de esta corriente cuando una primera porción (211) se transporta mediante una primera línea de purga (32) prevista para quemar por incineración;

f) enviar el efluente líquido procedente de la primera corriente inferior (22) recibida desde el recipiente de separación de fases (2) a una torre de fraccionamiento primario (4), que descarga, a través de una segunda corriente superior (41), agua y compuestos polares ligeros tales como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, mientras que el efluente inferior se transporta a través de una segunda corriente inferior (42);

g) enviar el efluente inferior de la segunda corriente inferior (42) recibida desde la torre de fraccionamiento primario (4) a una torre de eliminación de fracciones pesadas (5), que elimina el glicerol sin reaccionar y otros productos pesados formados durante la reacción de hidrogenolisis, que se transportan mediante una tercera corriente inferior (52) a destinos que se pueden seleccionar entre: una segunda línea de combustión (53) para la incineración y la generación de electricidad y una segunda línea de recirculación (54) donde el glicerol se devuelve al reactor de lecho fijo (1), mientras que el propilenglicol con impurezas se transporta a través de la tercera corriente superior (51);

h) enviar el efluente de la tercera corriente superior (51) recibida desde la torre para eliminar las fracciones pesadas (5) hacia una torre de purificación (6), que elimina impurezas tales como etilenglicol, 1,3-propilenglicol y un pequeño contenido de compuestos pesados, que se transportan a través de una cuarta corriente inferior (62) junto con la segunda línea de combustión (53) para la incineración y la generación de energía, mientras que el propilenglicol, con un alto grado de pureza, se retira por medio de la cuarta corriente superior (61);

caracterizado por que una segunda porción (212) de la primera corriente superior (21) recibida desde el recipiente

de separación de fases (2) se envía a un calentador (213), y a continuación entra en un reactor de metanación (214) para la transformación de los compuestos contaminantes CO y CO₂ presentes en la primera corriente superior (21) en metano, a continuación se va a mezclar en la línea de alimentación (12) y se recircula al reactor de hidrogenolisis (1).

5

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra las ecuaciones químicas que ilustran la transformación del glicerol a partir de biodiésel para dar propilenglicol.

10 La Fig. 2 muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso de hidrogenolisis del glicerol para obtener propilenglicol.

Descripción detallada de la invención

15 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de propilenglicol a partir de glicerol de cualquier origen, donde las reacciones tienen lugar en la fase líquida.

La corriente de glicerol puede provenir de unidades de biodiésel, fabricación de jabones o ácidos grasos.

20 Para los fines de la ilustración, el glicerol que se citará a partir de ahora en el presente documento se origina en el proceso para obtener biodiésel, donde se genera como subproducto.

El glicerol obtenido durante el proceso para la producción del biodiésel tiene inicialmente un grado de pureza en el intervalo de 40 % a 85 % debido a la presencia de numerosos subproductos de reacción, por ejemplo:

25

- sales que contienen sodio, cloro, azufre y fósforo, que desactivan el catalizador irreversiblemente;
- ácidos grasos, fosfolípidos, glicéridos, jabones y restos de biodiésel, que desactivan el catalizador bloqueando los poros.

30 La producción de propilenglicol tiene este glicerol como materia prima. Sin embargo, antes de introducirlo en el reactor de hidrogenolisis, el glicerol se somete en primer lugar a una etapa de concentración y a una etapa de purificación, para eliminar impurezas tales como: sales y material orgánico sin glicerol (NGOM), dando como resultado una corriente de glicerol con un grado de pureza normalmente comprendido en un intervalo de valores entre 90 % en p/p y 100 % en p/p. El proceso utilizado con mayor frecuencia en la etapa de purificación es la
35 destilación fraccionada al vacío.

Tras la purificación, el glicerol se transforma en propilenglicol mediante una reacción de hidrogenolisis. Esta reacción se lleva a cabo en fase líquida, donde las dos etapas de reacción tienen lugar simultáneamente y en el mismo reactor, es decir, el glicerol, bajo la acción de la temperatura y un catalizador, se transforma en acetol y agua y, a
40 continuación, bajo la acción de un catalizador y gas hidrógeno, el acetol se transforma en propilenglicol. En la Fig. 1 se muestran las reacciones químicas implicadas en el proceso.

40

El proceso para la producción del propilenglicol a partir del glicerol obtenido a partir de biodiésel, de acuerdo con la presente invención, se puede describir en referencia a la Fig. 2. El proceso de la invención comprende las siguientes
45 etapas:

45

- a) someter el glicerol (G), recibido desde la producción de biodiésel, que contiene impurezas, a una etapa de purificación (P) para eliminar las impurezas (I) mediante cualquier proceso de purificación conocido, siempre que dicho proceso suministre un glicerol con un grado de pureza en el intervalo de 90 a 99,9 % en peso;
- 50 b) proceder a la reacción de hidrogenolisis, en un reactor adiabático de lecho fijo (1) que funciona en flujo descendente, en la fase líquida, donde las dos etapas de la reacción tienen lugar simultáneamente de la siguiente forma:

50

- activar un catalizador basado en cromito de cobre haciendo pasar hidrógeno a través del mismo;
- 55 • presurizar el reactor de lecho fijo (1) a una presión que puede estar en el intervalo de 490 kPa a 4903 kPa (5 kgf/cm² a 50 kgf/cm²),
- aumentar la temperatura del lecho del catalizador a una temperatura de trabajo que está en el intervalo de 160 °C a 260 °C;
- 60 • comenzar la admisión del glicerol purificado con un determinado contenido de agua a través de una línea de alimentación (12) y comenzar la admisión del hidrógeno a través de una línea de gas (13), con una relación molar de glicerol a hidrógeno en el intervalo de 10 mol/mol a 120 mol/mol y una velocidad espacial en el intervalo de 0,1 h⁻¹ a 10 h⁻¹ con respecto al reactivo limitante (glicerol);

60

- c) enfriar mediante un enfriador (R) y retirar el efluente preferentemente de la parte inferior de este reactor y enviarlo a través de una línea de producto reaccionado (11);

65

- d) enviar el efluente desde el reactor de lecho fijo (1) a través de la línea de producto reaccionado (11) a un

recipiente de separación de fases (2), para eliminar una corriente que contiene hidrógeno y compuestos ligeros no condensables mediante una primera corriente superior (21), y eliminar el efluente líquido mediante una primera corriente inferior (22);

5 e) enviar la primera corriente superior (21) recibida desde el recipiente de separación de fases (2) a un compresor de recirculación (3), que comprime el contenido de esta corriente, donde una primera porción (211) se transporta mediante una primera línea de purga (32) prevista para quemar por incineración;

10 f) enviar una segunda porción (212) de la primera corriente superior (21) recibida desde el recipiente de separación de fases (2) a un calentador (213), y a continuación a un reactor de metanación (214) para la transformación de los compuestos contaminantes CO y CO₂ presentes en la primera corriente superior (21) en metano, a continuación se va a mezclar en la línea de alimentación (12) y se recircula al reactor de hidrogenolisis (1);

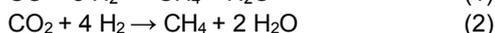
15 g) enviar el efluente líquido procedente de la primera corriente inferior (22) recibida desde el recipiente de separación de fases (2) a una torre de fraccionamiento primario (4), que descarga, a través de una segunda corriente superior (41), agua y compuestos polares ligeros tales como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, mientras que el efluente inferior se transporta a través de una segunda corriente inferior (42);

20 h) enviar el efluente inferior de la segunda corriente inferior (42) recibida desde la torre de fraccionamiento primario (4) a una torre de eliminación de fracciones pesadas (5), que elimina el glicerol sin reaccionar y otros productos pesados formados durante la reacción de hidrogenolisis, que se transportan mediante una tercera corriente inferior (52) a destinos que se pueden seleccionar entre: una segunda línea de combustión (53) para la incineración y la generación de electricidad y una segunda línea de recirculación (54) donde el glicerol se devuelve al reactor de lecho fijo (1), mientras que el propilenglicol que contiene impurezas se transporta a través de la tercera corriente superior (51);

25 i) enviar el efluente de la tercera corriente superior (51) recibida desde la torre para eliminar las fracciones pesadas (5) hacia una torre de purificación (6), que elimina impurezas tales como etilenglicol, 1,3-propilenglicol y un pequeño contenido de compuestos pesados, que se transportan a través de una cuarta corriente inferior (62) junto con la segunda línea de combustión (53) para la incineración y la generación de energía, mientras que el propilenglicol, con un alto grado de pureza, se retira por medio de la cuarta corriente superior (61).

30 El reactor de metanación (214) emplea un catalizador basado en níquel soportado sobre alúmina, que funciona en un intervalo de temperatura entre 200 °C y 450 °C, a una presión en el intervalo de 490 kPa a 4903 kPa (5 kgf/cm² a 50 kgf/cm²), y una velocidad espacial en el intervalo de 5000 h⁻¹ a 20000 h⁻¹.

35 El CO y el CO₂ se convierten a metano en el reactor de metanación (214) de acuerdo con las siguientes reacciones (1) y (2):



40 Tanto CO como CO₂ actúan como venenos reversibles del catalizador, adsorbiéndose sobre los sitios metálicos y reduciendo su función de hidrogenación, temporalmente. Debido a esto, la conversión y selectividad del catalizador se reducen gradualmente y los compuestos pesados se depositan sobre la superficie del catalizador, mediante la condensación del glicerol que no se ha convertido.

45 Al mismo tiempo, se pueden obtener otros beneficios:

- a) consumo inferior de glicerol: mayor selectividad y productividad;
- b) consumo inferior de hidrógeno: reducción de la purga;
- c) funcionamiento a temperaturas más bajas;
- d) uso más prolongado del catalizador;
- 50 e) reducción en tamaño del equipo de proceso;
- f) reducción de los costes de funcionamiento;
- g) reducción de la cantidad de los efluentes líquidos y gaseosos;
- h) aumento en el tiempo de operación de la unidad.

55 Debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones implicadas, el reactor de lecho fijo (1) puede contener más de un lecho de catalizador y tener un sistema de enfriamiento entre los lechos. El propilenglicol producido de acuerdo con la presente invención tiene un grado estimado de pureza por encima del 99 % con un bajo contenido de impurezas.

60 Se presentarán a continuación dos ejemplos de aplicación del proceso de acuerdo con la presente invención, meramente a fines de la ilustración.

Ejemplo 1

65 Tras la activación *in situ* del catalizador, haciendo pasar hidrógeno a través del mismo, el sistema se presurizó a aproximadamente 1961 kPa (20 kgf/cm²) con hidrógeno y la temperatura de trabajo se ajustó a 225 °C.

5 Se introdujeron glicerol e hidrogeno purificado en una relación molar de glicerol/hidrógeno de 1/120 a una temperatura de 225 °C con una velocidad espacial de $0,5 \text{ h}^{-1}$ con respecto al reactivo limitante, glicerol, en el reactor adiabático de lecho fijo (1) que contiene 557 ml de catalizador. El reactor de lecho fijo (1) funciona con un gradiente de temperatura de 10 °C. El análisis mostró que el efluente procedente del reactor (1) tuvo una conversión del glicerol de aproximadamente 99 % y la selectividad del propilenglicol fue del 89,8 %.

Ejemplo 2

10 El mismo sistema de reacción que en el EJEMPLO 1 se suplementó con un reactor de metanación (214) como medio de eliminación del CO y CO₂ formados en el proceso. Se mantuvieron las condiciones de funcionamiento, inicialmente constantes e iguales al EJEMPLO 1.

15 Una vez que se observó que se había completado la conversión del glicerol, la temperatura se redujo a 220 °C, para dar un contenido de 0,2 % de glicerol en el producto final.

Se observó que, con la introducción del sistema anteriormente mencionado para reducir impurezas, el catalizador presentaba mayor actividad y selectividad en comparación con los resultados del EJEMPLO 1.

20 La composición completa del efluente procedente del reactor en cada uno de los dos ejemplos se puede comparar mediante la siguiente Tabla 1:

TABLA 1			
COMPONENTE	FÓRMULA	Ejemplo 1 T= 225 °C	Ejemplo 2 T= 220 °C
Metanol	C2H6O	0,1 %	0,08 %
Etanol	C3H8	0,2 %	0,06 %
Etilenglicol	C2H6O2	0,2 %	0,01 %
n-Propanol	C3H8O	0,8 %	0,98 %
isopropanol	C3H8O	0,1 %	0,73 %
Acetol	C3H6O2	2,3 %	1,66 %
Ácido propanoico	C3H6O2	0,2 %	0,01 %
1,2-Propilenglicol	C3H8O2	89,8 %	93,52 %
1,3-Propanodiol	C3H8O2	0,1 %	0,01 %
2,4-Dimetil-2-hidroximetil-1,3-dioxolano	C6H12O4	0,9 %	0,70 %
2-Metil-2,4-dihidroximetil-1,3-dioxolano	C6H12O3	1,8 %	0,71 %

REIVINDICACIONES

1. PRODUCCIÓN DE PROPILENGLICOL A PARTIR DE GLICEROL, donde el glicerol empleado como materia prima puede tener cualquier origen, y el proceso comprende las siguientes etapas que se deben llevar a cabo:

a) someter el glicerol (G) recibido de la producción de biodiésel y con impurezas a una etapa de purificación (P) para eliminar las impurezas (I) mediante cualquier proceso de purificación conocido, siempre que dicho proceso suministre un glicerol con un grado de pureza en el intervalo de 90 a 99,9 % en peso;

b) proceder a la reacción de hidrogenolisis, en un reactor adiabático de lecho fijo (1) que funciona en flujo descendente, en la fase líquida, donde dos etapas de la reacción tienen lugar simultáneamente de la siguiente forma:

- activar un catalizador basado en cromito de cobre haciendo pasar hidrógeno a través del mismo;
- presurizar el reactor de lecho fijo (1) a una presión que puede estar en el intervalo de 2 490 kPa a 4903 kPa (5 kgf/cm² a 50 kgf/cm²),
- aumentar la temperatura del lecho del catalizador a una temperatura de trabajo que está en el intervalo de 160 °C a 260 °C;
- comenzar la admisión del glicerol purificado con un determinado contenido de agua a través de una línea de alimentación (12) y comenzar la admisión del hidrógeno a través de una línea de gas (13), con una relación molar de glicerol a hidrógeno en el intervalo de 10 mol/mol a 120 mol/mol y una velocidad espacial en el intervalo de 0,1 h⁻¹ a 10 h⁻¹ con respecto al reactivo limitante (glicerol);

c) enfriar mediante un enfriador (R) y retirar el efluente preferentemente de la parte inferior de este reactor y enviarlo a través de una línea de producto reaccionado (11);

d) enviar el efluente desde el reactor de lecho fijo (1) a través de la línea de producto reaccionado (11) a un recipiente de separación de fases (2), para eliminar una corriente que contiene hidrógeno y compuestos ligeros no condensables mediante una primera corriente superior (21), y eliminar el efluente líquido mediante una primera corriente inferior (22);

e) enviar la primera corriente superior (21) recibida desde el recipiente de separación de fases (2) a un compresor de recirculación (3), que comprime el contenido de esta corriente cuando una primera porción (211) se transporta mediante una primera línea de purga (32) prevista para quemar por incineración;

f) enviar el efluente líquido procedente de la primera corriente inferior (22) recibida desde el recipiente de separación de fases (2) a una torre de fraccionamiento primario (4), que descarga, a través de una segunda corriente superior (41), agua y compuestos polares ligeros tales como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, mientras que el efluente inferior se transporta a través de una segunda corriente inferior (42);

g) enviar el efluente inferior de la segunda corriente inferior (42) recibida desde la torre de fraccionamiento primario (4) a una torre de eliminación de fracciones pesadas (5), que elimina el glicerol sin reaccionar y otros productos pesados formados durante la reacción de hidrogenolisis, que se transportan mediante una tercera corriente inferior (52) a destinos que se pueden seleccionar entre: una segunda línea de combustión (53) para la incineración y la generación de electricidad y una segunda línea de recirculación (54) donde el glicerol se devuelve al reactor de lecho fijo (1), mientras que el propilenglicol con impurezas se transporta a través de la tercera corriente superior (51);

h) enviar el efluente de la tercera corriente superior (51) recibida desde la torre para eliminar las fracciones pesadas (5) hacia una torre de purificación (6), que elimina impurezas tales como etilenglicol, 1,3-propilenglicol y un pequeño contenido de compuestos pesados, que se transportan a través de una cuarta corriente inferior (62) junto con la segunda línea de combustión (53) para la incineración y la generación de energía, mientras que el propilenglicol, con un alto grado de pureza, se retira por medio de la cuarta corriente superior (61);

caracterizado por que una segunda porción (212) de la primera corriente superior (21) recibida desde el recipiente de separación de fases (2) se envía a un calentador (213), y a continuación entra en un reactor de metanación (214) para la transformación de los compuestos contaminantes CO y CO₂ presentes en la primera corriente superior (21) en metano, a continuación se va a mezclar en la línea de alimentación (12) y se recircula al reactor de hidrogenolisis (1).

2. PRODUCCIÓN DE PROPILENGLICOL A PARTIR DE GLICEROL, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el reactor de metanación emplea un catalizador basado en níquel soportado sobre alúmina, que funciona en un intervalo de temperatura entre 200 °C y 450 °C, a una presión en el intervalo de 490 kPa a 4903 kPa (5 kgf/cm² a 50 kgf/cm²), y una velocidad espacial en el intervalo de 5000 h⁻¹ a 20000 h⁻¹.

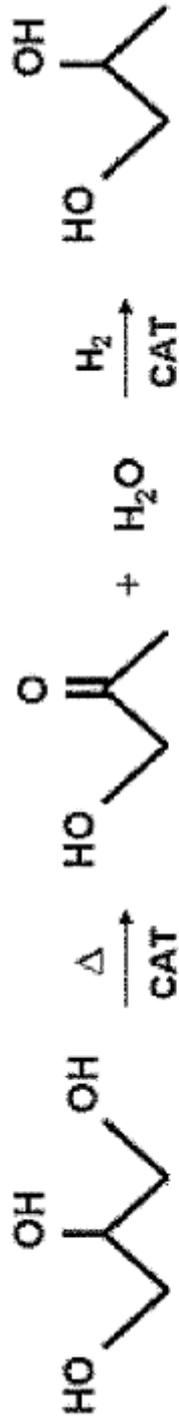


FIG. 1

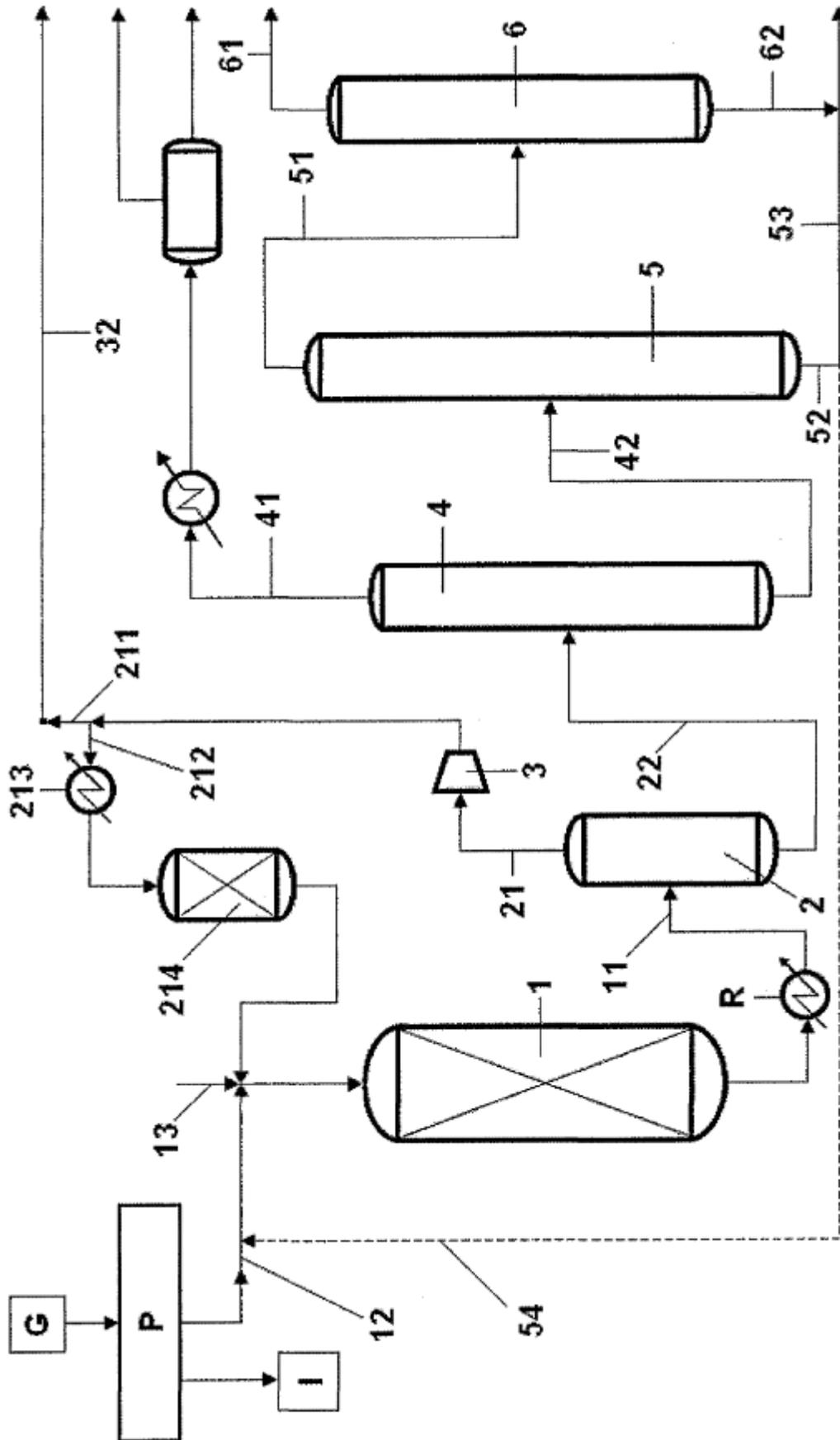


FIG. 2