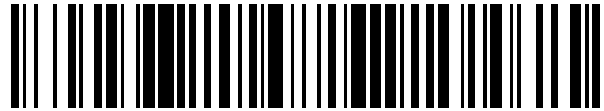


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 058**

51 Int. Cl.:

**C07C 45/52** (2006.01)

**C07C 45/82** (2006.01)

**C07C 29/145** (2006.01)

**C07C 29/60** (2006.01)

**C07C 49/17** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2008 PCT/US2008/087842**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2009 WO09079667**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2008 E 08862606 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 2240429**

54 Título: **Método de producción de alcoholes inferiores a partir de glicerol**

30 Prioridad:

**19.12.2007 US 8334**  
**08.08.2008 US 278634**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.09.2018**

73 Titular/es:

**THE CURATORS OF THE UNIVERSITY OF MISSOURI (100.0%)**  
**340 A Bond Life Sciences Center**  
**Columbia, MO 65211-7310, US**

72 Inventor/es:

**SUPPES, GALEN, J.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 683 058 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**

Método de producción de alcoholes inferiores a partir de glicerol

**Descripción****ANTECEDENTES****5 1. Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso que convierte glicerol en acetol y luego el acetol en propilenglicol (PG) para producir un propilenglicol con cantidades ultra-bajas de etilenglicol (EG).

**2. Descripción de la técnica relacionada**

10 Los procesos existentes para la hidrogenación de glicerol para formar otros productos se caracterizan generalmente por requisitos de temperaturas y presiones excesivamente altas. Por ejemplo, las altas temperaturas pueden degradar los productos de reacción. Presiones de trabajo de varios miles de kPa (cientos de bares) crean problemas de seguridad y aumentan los costes de capital de implementación de estos procesos. La mayoría de dichos procesos dan impurezas sustanciales que pueden necesitar costosas etapas de purificación para aislar los productos de reacción deseados.

15 En un ejemplo, el procesamiento convencional de glicerol natural a propanodiolos usa un catalizador, por ejemplo, como se informa en las patentes de Estados Unidos 5.616.817, 4.642.394, 5.214.219 y US 5.276.181. Estas patentes informan de la satisfactoria hidrogenación de glicerol para formar propanodiolos. Ninguno de los procesos mostrados por estas patentes proporciona una mezcla directa de productos de reacción que sea adecuada para su uso como anticongelante. Ninguno proporciona condiciones de proceso ni reacciones que optimicen adecuadamente  
20 la mezcla resultante de productos de reacción para uso directo como anticongelante. Ninguno trata el uso de materia prima de glicerol natural en bruto sin refinar, y ninguno de estos procesos se basa en destilación reactiva.

La patente de Estados Unidos 5.616.817 concedida a Schuster et al. describe la hidrogenación catalítica de glicerol para producir propilenglicol con alto rendimiento, tal como un rendimiento del 92 %, con formación asociada de n-propanol y alcoholes inferiores. La conversión del glicerol se completa sustancialmente usando un catalizador mixto  
25 de cobalto, cobre, manganeso y molibdeno. Las condiciones de hidrogenación incluyen una presión desde 10.000 hasta 70.000 kPa (100 hasta 700 bares) y una temperatura que varía desde 180 °C hasta 270 °C. Las condiciones de proceso preferidas incluyen una presión desde 20.000 hasta 32.500 kPa (200 hasta 325 bares) y una temperatura desde 200 °C hasta 250 °C. Esto es debido a que Schuster et al. determinaron que presiones más bajas conducen a reacciones incompletas, y las presiones más altas forman cada vez más alcoholes de cadena corta. Se puede usar una alimentación de glicerol en bruto, tal como es obtenible de la transesterificación de grasas y aceites, pero  
30 necesita ser refinada por destilación molecular para eliminar los contaminantes, tales como ácido sulfúrico que se utiliza comúnmente en el proceso de transesterificación. La alimentación debe contener glicerol con alta pureza con no más del 20 % en peso de agua.

La patente de Estados Unidos 4.642.394 concedida a Che et al. describe un proceso para la hidrogenación catalítica de glicerol usando un catalizador que contiene tungsteno y un metal del grupo VIII. Las condiciones de proceso  
35 incluyen una presión que varía desde 689 kPa (100 psi) hasta 103.400 kPa (15.000 psi) y una temperatura que varía desde 75 °C hasta 250 °C. Las condiciones de proceso preferidas incluyen una temperatura que varía desde 100 °C hasta 200 °C y una presión que varía desde 1.379 hasta 68.940 kPa (200 hasta 10.000 psi). La reacción usa condiciones de reacción básicas, tales como las que se pueden proporcionar por un disolvente de amina o amida, un hidróxido metálico, un carbonato metálico, o un compuesto de amonio cuaternario. La concentración de disolvente puede ser 5 a 100 ml de disolvente por gramo de glicerol. Se usa monóxido de carbono para estabilizar y activar el catalizador. Los ejemplos de trabajo muestran que se pueden alterar los rendimientos de proceso usando diferentes catalizadores, por ejemplo, donde el rendimiento de propanodiolos se puede ajustar desde el 0 % hasta el 36 %  
40 basado en el peso informado del reactivo glicerol.

Las patentes de Estados Unidos 5.214.219 concedida a Casale, et al. y 5.266.181 concedida a Matsumura et al. describen la hidrogenación catalítica de glicerol usando un catalizador de cobre/cinc. Las condiciones de proceso  
45 incluyen una presión que varía desde 5 MPa hasta 20 MPa y una temperatura superior a 200 °C. Las condiciones de proceso preferidas incluyen una presión que varía desde 10 hasta 15 MPa y una temperatura que varía desde 220 °C hasta 280 °C. La concentración de glicerol puede variar desde el 20 % hasta el 60 % en peso en agua o alcohol, y ésta es preferentemente desde el 30 % hasta el 40 % en peso. La reacción se puede ajustar para producir cantidades significativas de gas de hidrocarburo y/o ácido láctico, de forma que la generación de gas es alta cuando la formación de ácido láctico es baja y la formación de ácido láctico es alta cuando la generación de gas es baja. Esta diferencia es una función de la cantidad de base, es decir, hidróxido sódico, que se añade al disolvente. Los productos de reacción del alcohol pueden variar desde el 0 % hasta el 13 % de productos de hidrocarburo en la  
50 mezcla de reacción en porcentajes molares, y los propanodiolos desde el 27 % hasta el 80 %. Existe eficiencia de conversión del glicerol dentro de un intervalo desde el 6 % hasta el 100 %.

Los documentos WO 2005/095536 A2 y WO 2007/053705 A2 desvelan procesos de separación reactiva para convertir el glicerol en alcoholes inferiores. La conversión de glicerol natural en propilenglicol mediante un producto intermedio de acetol se logra a temperaturas desde 150 °C hasta 250 °C a una presión que varía desde 100 hasta 2.500 kPa. Como aplicaciones preferidas del propilenglicol, se mencionan compuestos anticongelantes, de deshielo o anti-hielo. Un catalizador para el proceso es, por ejemplo, un polvo de cobre-cromo. En el documento US 2007/0287865 A1 se desvelan procesos para la conversión de glicerol en una mezcla de productos de un producto de aminoalcohol y propilenglicol. El glicerol se convierte en hidroxiacetona y la hidroxiacetona se reduce con un agente reductor o con un compuesto de amina dando un aducto. Este último se reduce usando el agente reductor para obtener la mezcla de productos. En "Low pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol" por M.A. Dasari et al., Applied Catalysis A, 281 (2005) 225-231, se realiza una reacción de hidrogenólisis de glicerol a propilenglicol usando diferentes catalizadores. Se evalúan los efectos de la temperatura, la presión del hidrógeno, el contenido inicial de agua, la elección de catalizador, la temperatura de reducción del catalizador y la cantidad de catalizadores. Para temperaturas por encima de 200 °C y una presión de hidrógeno de 1,4 MPa, se informa que se reduce la selectividad hacia el propilenglicol debido a la excesiva hidrogenólisis del propilenglicol. A 1,4 MPa y 200 °C, se obtienen altas selectividades y buenas conversiones. El rendimiento de propilenglicol aumenta al disminuir el contenido de agua. Se puede aislar de la vía de reacción un producto intermedio de acetol.

### Sumario

Según la presente invención, se proporciona un método como se define en la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas son el objeto de las reivindicaciones dependientes. Los medios actualmente desvelados hacen avanzar la técnica y superar los problemas brevemente expuestos anteriormente produciendo productos de valor añadido con rendimiento y pureza excepcionalmente altos de la hidrogenación de materias primas de glicerol natural. Los medios actualmente desvelados también hacen avanzar la técnica produciendo propilenglicol con cantidades ultra-bajas de etilenglicol a partir de materia primas renovables. En el proceso de superar estos problemas, se reducen también los costes de energía. En otros aspectos que no forman parte de la invención, la divulgación se refiere a la fabricación de productos que no requieren rendimiento y pureza excepcionalmente altos, tales como un anticongelante.

Un proceso para convertir glicerol en acetol con alta selectividad puede comenzar proporcionando una material que contiene glicerol que tiene 50 % o menos en peso de agua. Este material puede ser, por ejemplo, un subproducto de la fabricación de biodiésel. El material que contiene glicerol se puede poner en contacto con un catalizador que puede hidrogenar el glicerol, con el fin de formar una mezcla de reacción. Las condiciones para la reacción de la mezcla de reacción se establecen, según un aspecto que no forma parte de la invención, para incluir una temperatura dentro de un intervalo desde 150 °C hasta 250 °C y una presión dentro de un intervalo desde 10 kPa hasta 2.500 kPa (0,1 bares a 25 bares). La mezcla de reacción se hace reaccionar, según este aspecto, en las condiciones para las que la reacción deshidrate el glicerol con formación resultante de acetol como producto de reacción. La reacción se puede realizar, según este aspecto, a temperaturas de hasta 270 °C, 280 °C o incluso 290 °C; sin embargo, el uso de esta elevada temperatura da como resultado degradación térmica del producto de reacción junto con reacciones de extinción, y, por lo tanto, no se recomienda para aplicaciones donde se requiera alta pureza del producto de reacción. Es posible por el uso de este proceso lograr, por ejemplo, propilenglicol que es el 90 % o incluso el 98 % puro con un alto rendimiento mejor del 85 % o incluso del 95 %.

La materia prima que contiene glicerol puede contener desde el 5 % hasta el 15 % de agua en peso. El catalizador puede ser, según este aspecto, un catalizador heterogéneo que contiene al menos un elemento de los grupos I o VIII de la tabla periódica. El catalizador puede ser un catalizador heterogéneo que incluye al menos un material seleccionado del grupo que consiste en paladio, níquel, rodio, cobre, cinc, cromo y sus combinaciones. El catalizador de deshidratación puede contener, por ejemplo, desde el 5 % en peso hasta el 95 % en peso de cromo, y puede comprender composiciones de cobre expresado como CuO y cromo expresado como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 30-80 % en peso de CuO y 20-60 % en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En un ejemplo, el catalizador se puede expresar como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 40-60 % en peso de CuO y 40-50 % en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La presencia de hidrógeno reduce estos óxidos con su forma reducida que es la forma activa del catalizador para la hidrogenación del acetol.

Se añade una pequeña cantidad de hidrógeno, según la invención, para impedir que el producto de reacción de acetol secuestre durante la formación el hidrógeno de otros materiales de hidrocarburo en la mezcla de reacción. Si el acetol fuera, según un aspecto que no forma parte de la invención, el producto final deseado, la presión parcial de hidrógeno sería suficientemente baja, tal como aproximadamente 10 kPa (0,1 bares), para prevenir la sustancial conversión de acetol en propilenglicol.

Se añade una mayor cantidad de hidrógeno, según la invención, para facilitar la conversión del acetol en otros productos. Cuando se añade hidrógeno en las condiciones de reacción anteriores, el producto dominante es adecuadamente propilenglicol.

Es posible usar un flujo de gas para el arrastre de los productos de reacción de la mezcla de reacción, donde tal producto de reacción puede incluir acetol y propilenglicol. El material que contiene glicerol puede estar en fase líquida y el proceso puede conllevar retirar el (los) producto(s) de reacción durante la etapa de reacción. Esto se puede hacer facilitando la liberación selectiva de acetol como vapor de la mezcla de reacción por acción de presión

parcial mediante el contacto con un gas, tal como nitrógeno o un gas noble que es esencialmente inerte a la mezcla de reacción y el producto de reacción de acetol.

5 El acetol se puede condensar y se hace reaccionar además para formar productos aguas abajo, tales como por reacción con hidrógeno para producir propilenglicol o lactaldehído. Un condensador para este fin funciona adecuadamente a una temperatura entre 25 °C y 150 °C, o más preferentemente desde 25 °C hasta 60 °C. Un proceso para convertir acetol en propilenglicol con alta selectividad puede conllevar poner en contacto una materia prima que contiene acetol que contiene menos del 50 % en peso de agua con un catalizador que puede hidrogenar el acetol para formar una mezcla de reacción; y calentar la mezcla de reacción hasta una temperatura entre 50 °C y 250 °C a una presión entre 100 y 50.000 kPa (1 y 500 bares) para formar propilenglicol.

10 El gas que, según este aspecto, arrastra productos de reacción de la mezcla de reacción inicial puede ser reactivo con el producto de reacción de acetol, tal como el gas hidrógeno que es reactivo con el acetol. Por consiguiente, el gas del separador se puede complementar, en este aspecto, con hidrógeno para este efecto, de forma que condensa un producto de reacción diferente. Este producto de reacción diferente puede ser propilenglicol. El hidrógeno sin usar se puede recircular del condensador al recipiente del reactor.

15 Un intervalo de temperatura más preferido para facilitar la reacción es, según un aspecto que no forma parte de la invención, desde 180 °C hasta 220 °C. Un intervalo de presión más preferido, según este aspecto, desde 100 hasta 2000 kPa (1 hasta 20 bares), donde bajas presiones desde 100 hasta 1.500 kPa (1 hasta 15 bares) y 100 hasta 500 kPa (1 hasta 5 bares) puede dar productos especialmente puros. La reacción puede continuar, según este aspecto, durante una duración en una fase de suspensión con reacción limitada por el catalizador dentro de un intervalo desde 0,1 hora hasta 96 horas, tal como desde 4 hasta 46 horas o desde 4 hasta 28 horas. Es posible hacer funcionar la reacción a cargas de catalizador más altas e incluso en una fase gaseosa con tiempos de reacción mucho más cortos dentro del intervalo desde 0,001 hasta 8 horas, o más preferentemente 0,002 hasta 1 hora, o incluso más preferentemente desde 0,05 hasta 0,5 horas.

25 Según un aspecto que no forma parte de la invención, la reacción no requiere una alimentación de glicerol, sino que puede ser un material polihidroxilado, tal como un azúcar o polisacárido de tres carbonos o mayor. El equipo de proceso en uso en estos materiales puede formar un producto de alcohol que tiene un punto de ebullición inferior a 200 °C.

30 El efluente del reactor discontinuo se puede usar como un anticongelante, agente anti-hielo o agente de deshielo, por ejemplo, como se puede obtener del subproducto de glicerol en bruto de la alcoholólisis de alcoholes alquílicos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de un glicérido. Una fuente alternativa de glicerol es el producto en bruto de la hidrólisis de un glicérido. Materiales tales como éste pueden contener, en una base libre de agua, desde aproximadamente el 0,5 % hasta aproximadamente el 60 % de glicerol, y desde aproximadamente el 20 % hasta aproximadamente el 85 % de propilenglicol. Otra composición tal puede contener, en una base libre de agua, desde aproximadamente el 10 % hasta aproximadamente el 35 % de glicerol, desde aproximadamente el 40 % hasta aproximadamente el 75 % de propilenglicol, y desde aproximadamente el 0,2 % hasta aproximadamente el 10 % de alcohol alquílico C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Las composiciones pueden contener también desde aproximadamente el 1 % hasta el 15 % de subproducto residual de una reacción de glicerol.

40 Un proceso alternativo para producir anticongelante a partir de un subproducto de glicerol en bruto de una alcoholólisis de alcohol alquílico C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de un glicérido implica neutralizar el glicol en bruto para alcanzar un pH entre 5 y 12. Esto va seguido por separar el alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y agua del glicol en bruto de forma que las concentraciones combinadas de agua y alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> sean inferiores a aproximadamente el 5 % (en peso). El glicerol en bruto separado se pone en contacto, según este aspecto, con un catalizador de hidrogenación e hidrógeno a una presión de entre aproximadamente 10 y 20.000 kPa (0,1 y 200 bares) y a una temperatura entre aproximadamente 100 °C y 280 °C durante un periodo de tiempo suficiente para lograr una conversión del glicerol de entre el 60 y el 90 % basado en glicerol en el glicerol en bruto. La presión está más preferentemente dentro de un intervalo desde 10 hasta 2500 kPa (0,1 hasta 25 bares) y es incluso más preferentemente desde 100 hasta 2.000 kPa (1 hasta 20 bares). La separación de los alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y agua se puede lograr por separación ultrarrápida a una temperatura superior a aproximadamente 60 °C, o por difusión térmica. El catalizador de hidrogenación puede contener al menos un metal del grupo que consiste en paladio, níquel, cinc, cobre, platino, rodio, cromo y rutenio.

50 Se puede realizar una reacción en fase gaseosa para convertir el glicerol en un producto con alta selectividad hacia propilenglicol y baja selectividad hacia etilenglicol. La reacción comienza proporcionando una mezcla de reacción en fase gaseosa que está esencialmente libre de líquido y contiene: glicerol con una presión parcial de glicerol en un intervalo desde 1 hasta 50 kPa (0,01 bares hasta 0,5 bares) de glicerol, e hidrógeno con una presión parcial de hidrógeno entre 1 y 2.500 kPa (0,01 y 25 bares) de hidrógeno. La mezcla de reacción se mantiene a una presión total entre 2 y 2.500 kPa (0,02 y 25 bares) y se pone en contacto con un catalizador heterogéneo a una temperatura entre 150 °C y 280 °C para formar el propilenglicol.

En la reacción en fase gaseosa, una presión parcial del glicerol es preferentemente inferior a la presión parcial del glicerol en el punto de rocío en la mezcla de reacción, y superior a un cuarto de la presión parcial del punto de rocío en la mezcla de reacción. Esta presión parcial también es preferentemente superior a la mitad de la presión parcial

5 en el punto de rocío en la mezcla de reacción. La mezcla de reacción en fase gaseosa no contiene esencialmente líquido y tiene una presión parcial de glicerol entre 1 y 50 kPa (0,01 y 0,5 bares) de glicerol y una presión parcial de hidrógeno entre 1 y 500 kPa (0,01 y 5 bares) de hidrógeno; y la reacción se puede realizar a una temperatura entre 150 °C y 280 °C para facilitar una reacción usando los mismos catalizadores descritos anteriormente. La presión de reacción total puede estar entre 2 y 500 kPa (0,02 y 5 bares).

10 El proceso se puede ajustar para producir elevadas cantidades de lactaldehído con alta selectividad. Esto se hace combinando una materia prima que contiene glicerol con menos del 50 % en peso de agua con un catalizador que puede deshidratar el glicerol para formar una mezcla de reacción; y calentando la mezcla de reacción hasta una temperatura entre 150 °C y 200 °C a una presión entre 1 y 2.500 kPa (0,01 y 25 bares). Un intervalo de temperatura preferido para esta reacción es desde 165 °C hasta 185 °C, mientras que la presión está dentro de un intervalo desde 2 hasta 200 kPa (0,02 hasta 2 bares). El condensador de lactaldehído puede funcionar a una temperatura entre 0 °C y 140 °C.

15 El producto de propilenglicol se puede producir con alta pureza, especialmente a partir de la reacción en fase gaseosa. El producto de reacción de propilenglicol se puede purificar adicionalmente añadiendo una base a dicho producto de propilenglicol para lograr un pH superior a 8,0 y destilando el propilenglicol del producto que tiene un pH superior a 8,0. La base se puede seleccionar del grupo que consiste en hidróxido sódico, hidróxido potásico y óxido de calcio.

20 Aunque se prefiere un reactor discontinuo, otros tipos adecuados de reactor incluyen reactores discontinuos en suspensión, reactores de lecho percolador y reactores de bolsa de té según la invención y según aspectos que no forman parte de la invención. Un reactor para su uso con reacciones altamente exotérmicas comprende una carcasa externa que contiene tubos en U con una orientación tal que el extremo en U de los tubos en U esté orientado hacia arriba. La carcasa tiene una cabeza superior desmontable donde el catalizador se carga entre la carcasa y los tubos de la parte superior quitando la cabeza superior. Puede disponerse un relleno inerte en la porción más baja del espacio entre la carcasa y los tubos en U a una profundidad entre 5,08 y 60,96 cm (2 y 24 pulgadas).

25 Según la invención, se proporciona un proceso mejorado que contiene al menos una etapa de separación para convertir glicerol en acetol con alta selectividad. Este proceso de producción de PG con una o más etapas de separación ("el proceso mejorado" en lo sucesivo) comprende las etapas de: (a) poner en contacto un material que contiene glicerol con un catalizador que puede hidrogenar el glicerol, con el fin de formar una mezcla de reacción; (b) hacer reaccionar la mezcla de reacción en una primera condición para la reacción para deshidratar el glicerol con formación resultante de acetol como principal componente de un primer producto de reacción, incluyendo dicha primera condición una temperatura dentro de un intervalo desde 150 °C hasta 250 °C y una presión dentro de un intervalo desde 2 hasta 30 kPa (0,02 bares hasta 0,3 bares); (c) separar el acetol formado en la etapa (b) de otros componentes en el primer producto de reacción; y (d) hacer reaccionar el acetol separado de la etapa (c) para formar un segundo producto de reacción.

35 El segundo producto de reacción es, según la invención, propilenglicol. En un aspecto, más del 50 % (p/p) del segundo producto de reacción es propilenglicol. En otro aspecto, más del 80 % (p/p) del segundo producto de reacción es propilenglicol.

40 La primera condición del proceso mejorado es a favor de la formación de acetol. En un aspecto, la primera condición incluye una temperatura dentro de un intervalo desde 190 °C hasta 250 °C. Más preferentemente, la primera condición en este aspecto incluye una temperatura dentro de un intervalo desde 200 °C hasta 230 °C. En otro aspecto que no forma parte de la invención, la primera condición incluye una presión dentro de un intervalo desde 5 hasta 120 kPa (0,05 bares hasta 1,2 bares). Más preferentemente, en este aspecto, la primera condición incluye una presión dentro de un intervalo desde 10 hasta 30 kPa (0,1 bares hasta 0,3 bares). La relación molar entre diferentes reactantes también desempeña una función importante en el rendimiento, eficiencia y calidad de la reacción. En un aspecto que no forma parte de la invención, la relación molar de hidrógeno a glicerol para la primera condición es aproximadamente 0,1.

50 En una realización, la etapa (d) del proceso mejorado se realiza en una segunda condición que es en favor de la formación de propilenglicol. En un aspecto, la segunda condición incluye una temperatura dentro de un intervalo desde 140 °C hasta 220 °C. Más preferentemente, la segunda condición incluye una temperatura dentro de un intervalo desde 160 °C hasta 200 °C. En otro aspecto, la segunda condición incluye una presión dentro de un intervalo desde 120 hasta 50.000 kPa (1,2 bares hasta 500 bares). Más preferentemente, la segunda condición incluye una presión dentro de un intervalo desde 200 hasta 3000 kPa (2 bares hasta 30 bares). En otro aspecto más, la relación molar de hidrógeno con respecto a glicerol para la segunda condición es entre 1 y 1000. Más preferentemente, la relación molar de hidrógeno con respecto a glicerol es entre 1,2 a 15.

55 Durante la etapa (c) del proceso mejorado, el acetol se puede separar sustancialmente de al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol y propilenglicol. Así, el acetol que se somete posteriormente a la reacción de la etapa (d) está sustancialmente libre de etilenglicol. Preferentemente, al menos el 70 % en peso de etilenglicol presente en el primer producto de reacción se retira del acetol antes de que el acetol se convierta

adicionalmente en PG. Más preferentemente, al menos el 90 % en peso del etilenglicol presente en el primer producto de reacción se retira del acetol.

En otro aspecto del proceso mejorado, el acetol en el primer producto de reacción se separa sustancialmente del hidrógeno y el agua en la etapa (c). El hidrógeno y el agua separados se pueden recircular y reutilizar en el proceso.

- 5 El proceso mejorado puede comprender además una etapa (e) en la que el segundo producto de reacción se separa de otros componentes presentes en el segundo producto de reacción. Preferentemente, el acetol se separa sustancialmente del propilenglicol en la etapa (e) para obtener un producto de PG final relativamente puro.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 10 La Fig. 1 es un diagrama esquemático de flujo de bloques que ilustra un reactor-separador con un reactor, condensador y tanque de condensado, y recirculación de hidrógeno sin reaccionar.

La Fig. 2 es un esquema del mecanismo de reacción desvelado para la conversión de glicerol en propilenglicol mediante el producto intermedio de acetol.

La Fig. 3 es un esquema del mecanismo de reacción desvelado para la conversión de acetol en propilenglicol mediante el producto intermedio de lactaldehído.

- 15 La Fig. 4 es un esquema de una alternativa de dos etapas para convertir glicerol en acetol y luego convertir el acetol en propilenglicol, donde el equipo de proceso también se puede usar para producir propilenglicol sin etapa intermedia.

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

- 20 La Fig. 6 es un esquema de la realización alternativa desvelada de dos etapas para convertir glicerol en acetol y luego convertir el acetol en propilenglicol donde se usa hidrógeno para el primer reactor a una presión más baja y se retira el agua de los efluentes de vapor del primer reactor para permitir la purga de agua del sistema.

La Fig. 7 es un diagrama de flujo de bloques esquemático que ilustra un reactor de lecho relleno con un evaporador, reactor y condensador.

- 25 La Fig. 8 muestra la dependencia de la presión de la reacción de glicerol a propilenglicol a temperaturas de 220 °C, y 240 °C.

La Fig. 9 muestra para la reacción de glicerol a propilenglicol el efecto de la relación molar de H<sub>2</sub>: glicerol sobre la productividad del catalizador a 220 °C.

- 30 La Fig. 10 muestra para la reacción de glicerol a PG el efecto de la relación molar H<sub>2</sub>: glicerol sobre la productividad del catalizador a 220 °C.

Las Figs. 11A, 11B y 11C muestran un ejemplo de configuración de reactor.

La Fig. 12A ilustra un reactor a escala piloto, y la Fig. 12B muestra la vista en sección transversal del reactor.

La Fig. 13 ilustra un reactor de lecho relleno con alimentación de gas opcional al evaporador.

- 35 La Fig. 14 es un diagrama de flujo de bloques esquemático que ilustra un sistema preferido de reactor de lecho relleno que incluye recirculación de producto para mejorar el control de la temperatura y la purificación del efluente del reactor en un separador.

La Fig. 15 es un diagrama de flujo de bloques esquemático que ilustra un sistema preferido de reactor de lecho relleno que incluye recirculación de producto para mejorar el control de la temperatura y la purificación del efluente del reactor en un separador.

- 40 La Fig. 16 es un diagrama de flujo de bloques esquemático que ilustra un proceso mejorado que incluye una etapa de separación entre la reacción para generar acetol y la reacción para generar propilenglicol, así como otra etapa de separación para obtener el producto final.

La Fig. 17 es un esquema del mecanismo de reacción desvelado para la conversión de glicerol en propilenglicol mediante el producto intermedio de acetol que muestra también la conversión de propilenglicol de nuevo en acetol.

- 45 La Fig. 18 muestra una configuración de reactor para reacciones de catálisis en lecho relleno en fase gaseosa.

La Fig. 19 muestra el impacto de la concentración de hidrógeno y agua sobre la relación de productos deseados con respecto a la suma de los subproductos no deseados a 230 °C. Los productos deseados son la suma de acetol y propilenglicol.

La Fig. 20 muestra el impacto del hidrógeno sobre la formación de etilenglicol con respecto a la formación de productos deseados.

La Fig. 21 muestra el efecto de la temperatura y la presión de reacción sobre la producción de propilenglicol a partir de glicerol.

5 La Fig. 22 muestra el efecto de la temperatura y la presión de reacción sobre la formación del subproducto desconocido 9.11 (EG) de la reacción de glicerol a propilenglicol (los datos se representaron por la relación del área de picos de 9.11 (EG)/PI frente a la temperatura).

10 La Fig. 23 muestra la formación del subproducto desconocido 9.11 (EG) frente a la producción de propilenglicol de la reacción de glicerol a propilenglicol (los datos se representaron por la relación del área de picos 9.11 (EG)/PI frente a la relación del área de picos PG/PI).

La Fig. 24 muestra el efecto de la temperatura y la presión de reacción sobre la producción de propilenglicol a partir de acetol.

15 La Fig. 25 muestra el efecto de la temperatura y la presión de reacción sobre la formación del subproducto desconocido 9.11 de la reacción de acetol a propilenglicol (los datos se representaron por la relación del área de picos de 9.11/PI frente a la temperatura).

### DESCRIPCIÓN DETALLADA

A continuación se mostrará y describirá a modo de ejemplo no limitante un proceso de producción de alcoholes inferiores a partir de materia prima de glicerol para proporcionar anticongelantes basados en glicerol y/o basados en propilenglicol según la invención, que se define en la reivindicación 1, y según aspectos que no forman parte de la invención. Aunque los aspectos según la invención se encuentran esencialmente en el Ejemplo 16, sus antecedentes y aspectos se dan en los otros ejemplos y el texto que sigue. Los alcoholes inferiores incluyen, por ejemplo, acetol y propilenglicol. Los usos preferidos de las mezclas de productos de reacción que derivan del proceso incluyen, pero no se limitan a, líquidos de deshielo, líquidos anti-hielo y aplicaciones anticongelantes. Estos usos de los anticongelantes basados en glicerol y/o basados en propilenglicol desplazan el uso del etilenglicol tóxico y no renovable con anticongelante derivado de glicerol no tóxico y renovable. A este respecto, el uso de propilenglicol que deriva de glicerol natural es una alternativa renovable al propilenglicol derivado de petróleo. Otros usos aguas abajo para el propilenglicol incluyen cualquier sustitución o reemplazo de etilenglicol o glicerol con propilenglicol.

### 30 **Equipo para la separación reactiva de la preparación de anticongelante a partir de polialcoholes como glicerol**

Un método de preparación de anticongelante a partir de glicerol incluye la reacción a una temperatura que varía desde 150 °C hasta 250 °C y en algunas realizaciones esta temperatura es más preferentemente desde 180 °C hasta 220 °C. La reacción se produce en un recipiente de reacción. Las presiones en el recipiente de reacción son preferentemente desde 100 hasta 2500 kPa (1 hasta 25 bares) y en algunas realizaciones esta presión es más preferentemente entre 500 y 1800 kPa (5 y 18 bares). El equipo de proceso puede incluir, por ejemplo, un reactor a estas condiciones de temperatura y presión conectado a un condensador y tanque de condensado donde el condensador está preferentemente a una temperatura entre aproximadamente 25 °C y 150 °C y en algunas realizaciones ésta es más preferentemente entre 25 °C y 60 °C.

40 La Fig. 1 proporciona un diagrama de flujo de bloques del equipo de proceso 100 que incluye un reactor-separador 102. Se introduce escalonada o continuamente en el reactor-separador 102 una materia prima polihidroxilada 104, por ejemplo, que contiene glicerol. Se añade hidrógeno 106 a la línea de hidrógeno 108 para promover la conversión de glicerol 104 en propilenglicol dentro del reactor-separador 102. Las temperaturas de proceso son tales que se produce una destilación con formación o presencia de propilenglicol, alcoholes de cadena corta y agua, que se vaporizan y se hacen circular a través de la línea de cabeza 110 hasta un condensador 112. La mayoría de los vapores de alcohol, agua y propilenglicol condensan en el condensador 112 y se recogen en el tanque de condensado 114 para descarga a través de la línea de descarga 116 como producto 118. El hidrógeno sin reaccionar y los restantes vapores del condensador 112 se recirculan de nuevo al reactor-separador 102 a través de la línea de recirculación de hidrógeno 108.

50 Los productos de reacción 118 se retiran del tanque de condensado 112 a través de la línea de descarga 116, y la mezcla de reacción dentro de reactor-separador 102 se puede purgar periódicamente o a caudal lento a través de la línea de purga 120 para obtener la mezcla de purga 122. La purga es necesaria o deseable cuando se forman subproductos de reacción no volátiles y cuando metales o ácidos inorgánicos, tales como catalizadores residuales de biodiésel, están presentes en la materia prima polihidroxilada 104. Los catalizadores y componentes útiles, tales como el glicerol y el propilenglicol, se recuperan preferentemente de la mezcla de purga 122.

55 Se cataliza la reacción dentro del reactor-separador 102, y se puede facilitar a intervalos periódicos o por la introducción continua de un catalizador 124 adecuado, que puede ser cualquier catalizador que sea adecuado para

su uso en convertir glicerol en alcoholes inferiores, tales como acetol y/o propilenglicol. El catalizador 124 puede residir dentro del reactor-separador como un lecho relleno, o la distribución del catalizador 124 dentro de reactor-separador 102 se puede mejorar usando gas hidrógeno 108 para proporcionar un lecho fluidizado, o agitando (no mostrado). Se prefieren los reactores agitados en suspensión de una reacción en fase líquida con un producto de cabeza de vapor. El catalizador 124 se mezcla con la materia prima polihidroxilada 104 que se somete a reacción en el reactor-separador 102 para facilitar la rotura de los enlaces carbono-oxígeno o carbono-carbono que incluyen, pero no se limita a, hidrogenación. Como se usa en el presente documento, hidrogenólisis e hidrogenación son términos intercambiables.

A modo de ejemplo, la reacción de glicerol con hidrógeno para formar propilenglicol y agua se refiere frecuentemente como hidrogenación en este texto. Los catalizadores adecuados para este fin pueden incluir, sin limitación, metales tales como platino, paladio, rutenio, cromo, níquel, cobre, cinc, rodio, cromo, rutenio, y combinaciones de los mismos. Los catalizadores se pueden depositar sobre un sustrato, tal como un sustrato de alúmina. En un sentido más amplio, los catalizadores adecuados pueden incluir los catalizadores que contienen uno o más elementos de los subgrupos del grupo I, grupo VI y/o grupo VIII de la tabla periódica. Los mejores catalizadores son no volátiles, y se previene preferentemente que salgan del reactor-separador 102 al tanque de condensado 114. Un filtro 125 en la línea de descarga de cabeza 110 del reactor-separador 102 retiene los catalizadores sólidos en el reactor-separador 102. No se imponen ni se implican limitaciones en si el catalizador es soluble o sólido, el estado oxidativo del catalizador, o el uso de soportes sólidos o quelatos solubles.

Los tiempos de reacción en las condiciones preferidas pueden variar desde algunos minutos hasta 96 horas. El tiempo de reacción se puede definir como el volumen de líquido en el reactor dividido entre el caudal promediado en el tiempo de líquidos en el reactor. Aunque los tiempos de reacción preferidos son mayores que 2 horas, el tiempo de residencia promedio a cargas más altas de catalizador 124 puede ser inferior a una hora y normalmente mayor de 0,5 horas. Aunque las temperaturas preferidas son hasta 250 °C, el reactor-separador puede funcionar a temperaturas de hasta 270 °C con resultados satisfactorios.

La materia prima polihidroxilada 104 contiene preferentemente glicerol. En un sentido más amplio, la materia prima polihidroxilada 104 puede contener, por ejemplo, desde el 5 % hasta sustancialmente el 100 % de un polioliol, por ejemplo, glicerol, sorbitol, azúcares de 6 carbonos, azúcares de 12 carbonos, almidones y/o celulosa.

Como se ilustra en la Fig. 1, el equipo de proceso 100 se configura preferentemente para proporcionar hidrógeno 106 como reactivo; sin embargo, el uso de hidrógeno es opcional. Se pueden formar productos comercialmente valiosos como productos intermedios que se recogen en el tanque de condensado en ausencia de hidrógeno. Por consiguiente, se prefiere el uso de hidrógeno 106, pero no es necesario. Por ejemplo, los productos intermedios que se recogen en el tanque de condensado 114 pueden incluir acetol (hidroxi-2-propanona), que se puede someter a hidrogenólisis por al menos dos mecanismos como se muestra en las Figs. 2 y 3. Además de los reactivos, el material dentro del reactor-separador 102 puede contener agua, sales, o residuo de catalizador de los procesos previos.

Un tipo de materia prima polihidroxilada 104 puede contener glicerol que se prepara por transesterificación de aceites o ácidos grasos, por ejemplo, como se describe en la solicitud pendiente de tramitación de número de serie 10/420.047 presentada el 23 de abril de 2003, que se incorpora como referencia en la misma medida que si se reprodujera completamente en el presente documento. En una materia prima polihidroxilada 104 de este tipo, puede estar presente agua en una cantidad que varía desde el 0 % hasta el 70 %. Más preferentemente, el agua está presente en una cantidad que varía desde el 5 % hasta el 15 %. Se puede añadir agua para reducir las reacciones secundarias, tal como la formación de oligómeros.

Una ventaja de uso del equipo de proceso 100 es que los productos volátiles de alcohol se retiran de la mezcla de reacción a medida que se forman dentro del reactor-separador 102. La posibilidad de degradación de estos productos por exposición continua a las condiciones de reacción disminuye proporcionalmente en virtud de esta retirada. Además, los productos de reacción volátiles se retiran inherentemente de los catalizadores, proporcionando productos relativamente limpios. Esta técnica de reacción-separación es especialmente ventajosa para catalizadores que son solubles con o se emulsionan en la mezcla de reacción.

Una clase preferida de catalizador 124 es el catalizador de cromito de cobre,  $(\text{CuO})_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_y$ . Este tipo de catalizador es útil en el proceso y está generalmente disponible comercialmente. En esta clase de catalizador, las composiciones nominales de cobre expresado como  $\text{CuO}$  y cromo expresado como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pueden variar desde aproximadamente el 30-80 % en peso de  $\text{CuO}$  y el 20-60 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Se prefieren las composiciones de catalizador que contienen aproximadamente 40-60 % en peso de cobre y 40-50 % en peso de cromo.

Los catalizadores preferidos para su uso como catalizador 124, además del cobre y cromo previamente descritos, también incluyen óxido de bario y óxido de manganeso, o cualquiera de sus combinaciones. Se conoce que el uso de bario y manganeso aumenta la estabilidad del catalizador, es decir, la vida útil del catalizador. Las composiciones nominales para bario expresado como óxido de bario pueden variar el 0-20 % en peso y aquellas para manganeso expresado como óxido de manganeso pueden variar el 0-10 % en peso. Las composiciones de catalizador más



preferidas comprenden 40 %-60 % en peso de CuO, 40-55 % en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-10 % en peso de óxido de bario y 0-5 % en peso de óxido de manganeso.

### Mecanismo de reacción

5 Según un mecanismo propuesto por Montassier et al. (1988), la deshidrogenación de glicerol en cobre puede formar aldehído glicérico en equilibrio con su tautómero enólico. La formación de propilenglicol se explicó por una reacción nucleófila de agua o especies adsorbidas de OH, una reacción de deshidroxilación, seguido por hidrogenación del aldehído insaturado intermedio. Se observó que este mecanismo de reacción no se aplica en la investigación de los presentes inventores.

10 La Fig. 2 muestra un mecanismo de reacción 200 preferido para su uso en el reactor-separador 102 de la Fig. 1, y para el que las condiciones de proceso se pueden ajustar adecuadamente como se ha descrito anteriormente. Como se muestra en la Fig. 2, se forma hidroxiacetona (acetol) 202, y esto es posiblemente un producto intermedio de una ruta alternativa para formar propilenglicol por un mecanismo diferente. El acetol 202 se forma por deshidratación 204 de una molécula de glicerol 206 que experimenta transposiciones intramoleculares como se muestra. En una etapa de hidrogenación posterior 208, el acetol 202 reacciona adicionalmente con hidrógeno para formar propilenglicol 210 con un mol de subproducto de agua que resulta de la etapa de deshidratación 204.

15 Estudios previos que investigaron el efecto del agua sobre la reacción de hidrogenólisis indicaron que la reacción tenía lugar incluso en ausencia de agua con un rendimiento del 49,7 % de propilenglicol. Además, y a modo de ejemplo, la reacción se facilita por el uso de un catalizador de cromito de cobre, que se puede reducir en una corriente de hidrógeno antes de la reacción. En este caso, se elimina la incidencia de especies superficiales de hidroxilo que participan en la reacción. Las observaciones anteriores contradicen el mecanismo propuesto por Montassier et al., donde el agua está presente en forma de especies superficiales de hidroxilo o como una parte de los reactantes.

20 En otra realización de la presente divulgación, se incluye una etapa de separación entre dos etapas de reacción que dan como resultado el propilenglicol con cantidad ultra-baja de etilenglicol. Más generalmente, la realización retira eficientemente varios productos químicos con puntos de ebullición próximos al propilenglicol. Se puede incluir otra etapa de separación más después de la segunda reacción, como se ilustra en el Ejemplo 16. Mediante este proceso mejorado se puede producir propilenglicol con cantidades ultra-bajas de etilenglicol a partir de materias primas renovables. Debido a la elevada eficiencia y reutilización de producto intermedio durante el proceso, el coste de energía también se reduce para este proceso mejorado en comparación con otros procesos previamente desvelados.

30 El siguiente ejemplo proporciona una nueva percepción en los mecanismos y selectividades de reacción que soporta las realizaciones de la presente invención, pero no pretende limitar el alcance de la presente divulgación.

### Ejemplo 1

#### Confirmación del mecanismo de reacción

35 Se realizó un experimento para validar el mecanismo de reacción 200. Las reacciones se realizaron en dos etapas, concretamente, las etapas 1 y 2. En la etapa 1, se aisló a partir de glicerol acetol relativamente puro. La temperatura varió desde 150 °C hasta 250 °C y más específicamente desde 180 °C hasta 220 °C. Hubo una ausencia de hidrógeno. La presión varió desde 1 hasta 14 psi (6,9 MPa hasta 96 MPa), más específicamente desde 5 hasta 10 psi (34 MPa hasta 69 MPa). Estuvo presente un catalizador de cromito de cobre. En la etapa 2, el acetol formado en la etapa 1 se hizo reaccionar adicionalmente en presencia de hidrógeno para formar propilenglicol a una temperatura que varía desde 150 °C hasta 250 °C y más preferentemente entre 180 y 220 °C. Se añadió exceso de hidrógeno a un sobrepresión de hidrógeno entre 100 y 2500 kPa (1 y 25 bares) usando el mismo catalizador.

40 Se observó en la etapa 2 de conversión de acetol en propilenglicol que se formó lactaldehído. El propilenglicol también se forma por la hidrogenación 208 del lactaldehído 302, como se ilustra en la Fig. 3. Con respecto a la Fig. 2, el lactaldehído representa una ruta alternativa para formar propilenglicol a partir de acetol. La Fig. 3 muestra este mecanismo 300 donde el acetol se somete a una transposición del doble enlace del oxígeno para formar lactaldehído 302, pero la etapa de deshidrogenación 208 que actúa sobre el lactaldehído 302 también da como resultado la formación de propilenglicol 210. También se observó que la formación de producto intermedio de lactaldehído fue predominante a temperaturas de reacción más bajas en el intervalo desde 50 °C hasta 150 °C (véase el Ejemplo 8 más adelante).

45 Las realizaciones de la presente divulgación incluyen la producción de lactaldehído. Un proceso para convertir glicerol en lactaldehído con alta selectividad incluye preferentemente las etapas de combinación de una materia prima que contiene glicerol con menos del 50 % en peso de agua con un catalizador que puede deshidratar el glicerol para formar una mezcla de reacción; y calentamiento de la mezcla de reacción hasta una temperatura entre 150 °C y 200 °C durante un intervalo de tiempo de reacción entre 0 y 24 horas a una presión entre 2 y 2500 kPa (0,02 y 25 bares). Preferentemente, el catalizador usado en la etapa de combinación contiene un elemento de los subgrupos del grupo I, grupo VI y/o grupo VIII de la tabla periódica. Preferentemente, la materia prima que contiene

glicerol usada en la etapa de combinación contiene desde el 0 % hasta el 15 % de agua en glicerol en peso. Preferentemente, el catalizador usado en la etapa de combinación es un catalizador heterogéneo seleccionado del grupo que consiste en paladio, níquel, rodio, cobre, cinc, cromo y sus combinaciones. Preferentemente, el proceso incluye una etapa de retirada de los vapores de productos de reacción que se forman durante la etapa de calentamiento. Preferentemente, el proceso incluye una etapa de condensación de los vapores dando un producto de reacción líquido. Preferentemente, la temperatura usada en la etapa de calentamiento existe dentro de un intervalo desde 165 °C hasta 185 °C. Preferentemente, la presión usada en la etapa de calentamiento existe dentro de un intervalo desde 0,02 hasta 200 kPa (0,02 a 2 bares). Preferentemente, la etapa de condensación se produce usando un condensador que funciona a una temperatura entre 0 °C y 140 °C

Esta reacción y reacciones posteriores se realizaron en fases líquidas con catalizador y agitación suficiente para crear una mezcla de reacción en suspensión.

### Ejemplo 2

#### Deshidratación e hidrogenación simultáneas usando diversos catalizadores y mezclas de reactivos

Se realizaron una variedad de procedimientos de reacción para mostrar que la eficiencia de reacción se podía optimizar en cualquier condición de proceso, tal como tiempo de reacción, temperatura, presión y condición de evaporación ultrarrápida por la selección o elección de catalizador para una materia prima polihidroxilada dada.

La Tabla 1 informa de los resultados de la reacción de glicerol en presencia de hidrógeno y catalizador para formar una mezcla que contiene propilenglicol. El recipiente de reacción contuvo 80 gramos de glicerol refinado, 20 gramos de agua, 10 gramos de catalizador y una sobrepresión de hidrógeno de 1379 kPa manométricos (200 psig). El reactor fue un reactor cerrado que se cubrió con exceso de hidrógeno. La reacción ocurrió durante 24 horas a una temperatura de 200 °C. Todos los catalizadores usados en este ejemplo se compraron por pedido comercial y se usaron en la condición en que llegaron.

**Tabla 1.** Resumen de los rendimientos de catalizador basados en 80 gramos de glicerol informados en una base de 100 gramos.

	Carga inicial (g)	Mejor posible (g)	Catalizador 5% de rutenio sobre carbón (g)	Catalizador cobre Raney (g)	Catalizador níquel Raney (g)
Glicerol	100	0	63,2	20,6	53,6
Agua	25	43	no medida	no medida	no medida
Propilenglicol	0	82	14,9	27,5	14,9
Etilenglicol	0	0	16,9	13,1	16,5
Acetol	0	0	0,0	12,1	0,0
Total, excluyendo agua	100	82	94,9	73,2	85,0

La Tabla 2 resume el rendimiento de reacción con un contenido inicial más alto de agua, concretamente, 30 gramos de glicerol refinado y 70 gramos de agua. Las reacciones se realizaron en las siguientes condiciones iniciales: 5 % en peso de catalizador, y una sobrepresión de hidrógeno de 1400 kPa. La siguiente tabla presenta las composiciones después de la reacción en un reactor cerrado (con cobertura de hidrógeno) durante 24 horas a una temperatura de reacción de 200 °C.

**Tabla 2.** Resumen de los rendimientos de catalizador basados en 30 gramos de carga inicial de glicerol y 70 gramos de agua.

	Carga inicial (g)	Mejor posible (g)	Catalizador 5% de rutenio sobre carbón (g)	Catalizador cobre Raney (g)	Catalizador níquel Raney (g)
Glicerol	30	0	20,8	19,1	3,8
Propilenglicol	0	24	9,3	7,23	3,1
Etilenglicol	0	0	0	0	0
Acetol	0	0	1,5	1,6	1,7

La Tabla 3 resume el rendimiento de un catalizador de cobre-cromo en presencia de 20 por ciento de agua. Las reacciones se realizaron en las siguientes condiciones iniciales: 5 % en peso de catalizador, y una sobrepresión de hidrógeno de 1400 kPa. La siguiente tabla presenta las composiciones después de la reacción en un reactor cerrado (con cobertura de hidrógeno) durante 24 horas a una temperatura de reacción de 200 °C.

5 **Tabla 3.** Resumen del rendimiento de catalizadores de cobre-cromo basado en 80 gramos de carga inicial de glicerol y 20 gramos de agua.

	Carga inicial (g)	Mejor posible (g)	Catalizador cobre-cromo (g)
Glicerol	80	0	33,1
Propilenglicol	0	66,1	44,8
Etilenglicol	0	0	0
Acetol	0	0	3,2

10 La Tabla 4 resume el impacto del contenido inicial de agua en los reactantes sobre la formación de propilenglicol a partir de glicerol. Las reacciones se realizaron en las siguientes condiciones iniciales: 5 % en peso de catalizador, y una sobrepresión de hidrógeno de 1400 kPa. El catalizador se compró de Sud-Chemie como un catalizador en polvo que tiene 30 m<sup>2</sup>/g de área superficial, 45 % de CuO, 47 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5 % de MnO<sub>2</sub> y 2,7 % de BaO. La siguiente tabla presenta las composiciones después de la reacción en un reactor cerrado (con cobertura de hidrógeno) durante 24 horas a una temperatura de reacción de 200 °C.

**Tabla 4.** Resumen de los rendimientos de catalizador basados en diferentes cargas iniciales de glicerol en agua.

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

15 La reacción se realizó usando un sistema de destilación de la reacción a pequeña escala como el mostrado como equipo de proceso 100 en la Fig. 1 para procesar una mezcla de reacción que incluye 46,5 gramos de glicerol refinado y 53,5 gramos de agua. El catalizador se compró de Sud-Chemie como un catalizador en polvo que tiene 30 m<sup>2</sup>/g de área superficial, 45 % de CuO, 47 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5 % de MnO<sub>2</sub> y 2,7 % de BaO. La Tabla 5 resume el rendimiento con contenido inicial más alto de agua usando un pequeño sistema de destilación de la reacción.

20 **Tabla 5.** Ejemplo de destilación de la reacción.

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

### Uso de glicerol de refinería de glicéridos de ácidos grasos

25 Una fuente preferida de la materia prima polihidroxilada 104 es los subproductos o productos intermedios del glicerol natural en bruto, por ejemplo, como se pueden obtener de procesos que producen o refinan glicéridos de ácidos grasos de recursos biorrenovables. Éstas son materias primas particularmente preferidas para la producción de una mezcla anticongelante. Cuando se usan estas materias primas, la mezcla anticongelante se prepara como se ha explicado anteriormente por hidrogenación de glicerol sobre un catalizador, que es preferentemente un catalizador

heterogéneo. El reactor-separador 102 puede ser, por ejemplo, un reactor de lecho relleno, reactor en suspensión, agitado o de lecho fluidizado. Cuando la reacción de hidrogenación se realiza en un reactor de lecho relleno, el efluente de reactor está en gran medida libre de catalizador. En el caso de un reactor en suspensión, se puede filtrar un catalizador heterogéneo del efluente de reactor. El reactor-separador 102 se puede usar para reacciones en suspensión haciendo circular hidrógeno desde la fase vapor de la parte superior hasta el fondo del reactor para crear elevada agitación y usando preferentemente un catalizador que tiene una densidad similar a la densidad del líquido en el reactor. Se puede usar un lecho fluidizado donde se diferencian las densidades, donde un lecho de catalizador se fluidiza por el hidrógeno entrante desde la línea 108. La agitación convencional también puede promover el contacto del hidrógeno en el líquido.

Para producir anticongelante, las condiciones de proceso solo necesitan proporcionar conversiones de hidrogenación moderadas de glicerol, por ejemplo, las que varían desde el 60 % hasta el 90% de conversión. Esto es debido a que desde el 0 % hasta el 40 % del glicerol en la materia prima polihidroxilada 104 en una base libre de agua puede permanecer con productos de propilenglicol en el producto anticongelante. Para algunas aplicaciones de producto, el producto anticongelante final puede contener adecuadamente hasta el 60 % de glicerol. Además, cuando el producto 118 contiene una baja concentración de glicerol, por ejemplo, inferior al 40 % de donde existe una conversión eficaz del 60 % al 90 %, se pueden mezclar otros anticongelantes conocidos con los productos 118. Alternativamente, los materiales de purga 122 se pueden mezclar con el contenido del tanque de condensado 114, por ejemplo, después de la filtración, para formar un producto vendible que se puede descargar directamente del equipo de proceso 100.

Una fuente particularmente preferida de materia prima polihidroxilada 104 para la reacción es el subproducto de glicerol natural que se produce durante el procesamiento de valor añadido de grasas y aceites renovables que existen de forma natural. Por ejemplo, el subproducto de glicerol puede ser un derivado de aceite vegetal, tal como un derivado de aceite de soja. Esta variedad de materia prima polihidroxilada 104 puede contener agua, catalizadores solubles y otra materia orgánica que está presente en las mezclas de productos intermedios que se producen en la fabricación del glicerol para venta en el mercado del glicerol. Una ventaja de los presentes medios es que es necesario poco o ningún refino de estos productos intermedios para su uso como materia prima polihidroxilada 104 en la producción de mezclas anticongelantes o de deshielo comerciales.

Estos productos intermedios y otras materias primas polihidroxiladas 104 pueden contener altas cantidades de agua. La capacidad de uso de las materias primas polihidroxiladas 104 que contienen alta cantidades de agua reduce ventajosamente los costes para este proceso con respecto a otros usos para el glicerol. El contenido de agua tanto en la materia prima polihidroxilada 104 antes de la reacción como en el producto de reacción vendible es generalmente entre el 0 y el 50 %.

La materia prima polihidroxilada 104 puede contener catalizador residual que se añadió durante la alcoholisis de estos productos intermedios. El destino de los catalizadores residuales solubles, es decir, los que quedan de la alcoholisis en la materia prima polihidroxilada 104 y que estén en el material de purga 122 depende de:

1. el tipo específico de catalizador residual soluble, y
2. cualquier interacción entre el catalizador residual y otro catalizador que se añade al glicol en bruto para promover la hidrogenación dentro del reactor-separador 102.

El contenido de catalizador residual en la materia prima de glicerol 104 del procesamiento de grasas y aceites biorrenovables es comúnmente entre el 0 % y el 4 % o incluso de hasta el 10 % en peso en una base libre de agua. Una forma de reducir el contenido de catalizador residual es minimizar la cantidad que se usa inicialmente en la alcoholisis del glicérido de ácido graso. La alcoholisis se puede catalizar, por ejemplo, con ácido. Se prefiere la neutralización del catalizador residual con un contraíón apropiado para crear una especie de sal que es compatible con las especificaciones del anticongelante para retirar el catalizador residual.

Alternativamente, se puede realizar la neutralización para precipitar el catalizador del glicerol líquido. Se puede usar la base o sal que contiene calcio para neutralizar el catalizador residual en la materia prima polihidroxilada 104, y las sales sólidas generadas de esta neutralización se puede separar del líquido, por ejemplo, por filtración o centrifugación del efluente del reactor-separador 102, tal como filtrando el material de purga 122. La neutralización ácido-base para formar sales solubles o insolubles también es un método aceptable para facilitar la separación. Específicamente, la neutralización de hidróxido potásico con ácido sulfúrico para formar la sal dibásica es un procedimiento aceptable. Como se muestra a modo de ejemplo en la Fig. 1, la neutralización de catalizador de sodio o potasio, que algunas veces se introduce en el método de procesamiento de valor añadido para grasas y aceites, se puede lograr añadiendo cantidades equivalentes estequiométricas de un agente neutralizante 126, tal como óxido cálcico y/o ácido sulfúrico, para formar la sal de calcio del catalizador. Estas sales son esencialmente insolubles y se pueden filtrar del material de purga 122. Para mejorar la separación de la sal sustancialmente insoluble, el contenido de agua se reduce preferentemente a menos del 20 % en peso y la filtración se realiza preferentemente a temperaturas inferiores a 40 °C y más preferentemente inferiores a 30 °C. La temperatura óptima de filtración depende de la composición cuando la solubilidad reducida de sales a temperaturas más bajas se sopesa con las viscosidades más bajas a temperaturas más altas para identificar las mejores condiciones de filtración.

Una realización general para el procesamiento del glicerol en bruto a anticongelante en la realización de refinería de glicéridos de ácidos grasos sigue un proceso de alcoholólisis de alcoholes alquílicos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. La materia prima entrante de glicerol en bruto 104 se neutraliza mediante la adición de un agente neutralizante 126 para lograr un pH entre 5 y 12, que es más preferentemente un pH entre 5 y 9. El alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y el agua se separan por destilación del glicerol en bruto, de forma que las concentraciones combinadas de agua y alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> dentro del reactor-separador 102 sean inferiores al 20 % en peso en peso y, preferentemente, inferiores al 5 % en peso. En un proceso escalonado donde la materia prima polihidroxilada 104 se añade al reactor-separador 104 a intervalos periódicos, componentes seleccionados de estos alcoholes y/o sus productos de reacción se pueden aislar por destilación fraccionaria a través de la línea de cabeza 110 y se descargan del tanque de condensado 114. Esto se puede hacer por liberación ultrarrápida de dichos alcoholes en momentos adecuados para evitar o limitar su combinación con propanodiolos, según el principio de destilación fraccionaria. La posterior hidrogenación del glicerol ultrarrápido dentro del reactor-separador 102 se produce adecuadamente poniendo en contacto el glicol en bruto con un catalizador de hidrogenación e hidrógeno a una presión que varía desde 100 hasta 20.000 kPa (1 bar hasta 200 bares) y a una temperatura que varía desde 100 °C hasta 290 °C hasta que se logra una conversión del glicerol entre el 60 % y el 90 %. Más preferentemente, las condiciones de proceso conllevan la presión de contacto para la hidrogenación que varía desde 100 hasta 20.000 kPa (1 hasta 20 bares).

La separación de alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y agua se logra preferentemente por separación selectiva ultrarrápida a temperaturas superiores a 60 °C e inferiores a 300 °C. Alternativamente, la separación de alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y agua se puede lograr en un proceso basado en difusión térmica, como se describe en la solicitud relacionada 10/420.047, donde, por ejemplo, el reactor-separador 102 es un reactor de difusión térmica. Alternativamente, se añade agua antes de la hidrogenación ya que el agua promueve la hidrogenación en presencia de ciertos catalizadores.

La cantidad de materia orgánica en la materia prima polihidroxilada es sustancialmente dependiente de la grasa o aceite del que se obtuvo el glicerol. La materia orgánica (distinta de glicerol) normalmente deriva de ácido grasos. Un método de mitigación de la materia orgánica residual es por filtración. Alternativamente, es posible decantar los extractos orgánicos insolubles del glicerol en un separador por gravedad (no mojado) a temperaturas entre 25 y 150 °C. Según sea necesario, el punto de inflamación de la mezcla aumenta preferentemente a más de 100 °C por la separación ultrarrápida de volátiles de la mezcla de glicerol-agua. Específicamente, el contenido residual de alcohol alquílico C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> en la materia prima se libera de forma ultrarrápida para lograr concentraciones de materia prima que son preferentemente inferiores al 1 % de alcohol alquílico. Dependiendo del alcohol alquílico, se puede necesitar aplicar vacío para lograr alcanzar la concentración del 1 % de alcohol alquílico.

Lo siguiente son condiciones de reacción preferidas para la conversión para su uso en el procesamiento de estas materias primas. Éstas son similares, pero no exactamente las mismas que las condiciones preferidas que se han descrito previamente para su uso en el reactor-separador 102. La temperatura de reacción es 150 °C a 250 °C. El tiempo de reacción es desde 4 hasta 28 horas. Se usan catalizadores heterogéneos que se conocen por ser eficaces para la hidrogenación, tales como paladio, níquel, rutenio, cobre, cobre cinc, cobre-cromo y otros conocidos en la técnica. La presión de reacción es desde 100 hasta 20.000 kPa (1 hasta 20 bares), pero también funcionan presiones más bajas y más altas. El agua en la materia prima polihidroxilada es preferentemente desde el 0 % hasta el 50 % en peso, y más preferentemente desde el 5 hasta el 15 % de agua en peso.

Las condiciones de reacción preferidas proporcionan varias ventajas de rendimiento. El funcionamiento a temperaturas inferiores a 250 °C reduce espectacularmente la cantidad de formación de subproductos accidentales, por ejemplo, donde se puede usar concentraciones más bajas de agua sin formación de polímeros u oligómeros. Además, el funcionamiento a temperaturas próximas a 200 °C, en comparación con próximas a 300 °C, proporciona un aumento de la volatilidad relativa del propilenglicol que facilita una separación mejorada del propilenglicol de la mezcla de reacción de glicerol. El uso de presiones más bajas permite el uso de recipientes de reacción menos caros, por ejemplo, en comparación con los recipientes a alta presión que funcionan por encima de aproximadamente 2800 kPa (28 bares), mientras que también permite que el propilenglicol se destile de la disolución a estas temperaturas. Incluso así, algunas realizaciones no se limitan al uso de presiones inferiores a 2000 kPa (20 bares), y de hecho se pueden poner en práctica a presiones de hidrógeno muy altas. Las condiciones de proceso desveladas son viables a presiones más bajas (inferiores a 2000 kPa (20 bares)) mientras que la mayoría de los otros procesos para producir productos similares requieren presiones mucho más altas.

Por estos medios, el glicerol también se puede hidrogenolizar a 1,2- y 1,3-propanodiolos. El 1,3-propanodiol se puede separar opcionalmente de esta mezcla por métodos conocidos en la ciencia y se usa como un monómero mientras que el glicerol y los propanodiolos restantes se usan preferentemente como anticongelante.

### Ejemplo 3

#### Realizaciones de reactor de lecho relleno

Un método de preparación de acetol y propilenglicol a partir de glicerol incluye una reacción en fase gaseosa a una temperatura que varía desde 150 °C hasta 280 °C en un reactor de lecho relleno. En algunas realizaciones, esta temperatura es más preferentemente desde 180 °C hasta 240 °C o 250 °C para evitar la degradación térmica de los productos de reacción. Las reacciones descritas en el presente documento ocurrieron en un reactor de lecho relleno.

Las presiones en el recipiente de reacción son preferentemente desde 2 hasta 2500 kPa (0,02 hasta 25 bares) y en algunas realizaciones esta presión es más preferentemente entre 2 y 1000 kPa (0,02 y 10 bares). Lo más preferentemente, la presión de reacción existe dentro de un intervalo desde 20 hasta 120 kPa (0,2 hasta 1,2 bares).

5 La Fig. 4 proporciona un diagrama de flujo de bloques del equipo de proceso 400 que incluye un evaporador 426 para crear una mezcla de reacción de vapor 427. Los componentes no volátiles 428 en la alimentación polihidroxilada 104 se retiran del evaporador 426 en un modo continuo o semidiscontinuo. El evaporador 426 es particularmente eficaz para procesar las sales que contienen el glicerol en bruto donde, de otro modo, las sales envenenan el catalizador. Se introduce escalonada o continuamente en el evaporador 426 una materia prima polihidroxilada 104, por ejemplo, que contiene glicerol. La mezcla de reacción de vapor 427 continúa al reactor de lecho relleno 425 donde el catalizador heterogéneo promueve la conversión de glicerol 104 en acetol y propilenglicol en reacciones secuenciales. La mezcla de productos de vapor 430 continúa al condensador 431 donde se forma un producto condensado 432 y continúa al almacenamiento de producto 433. El efluente de gas se puede desechar a través de la purga o vacío 434.

15 Se produce agua como un subproducto de reacción y se puede mantener con el producto de propilenglicol o se retira. Una ventaja importante del proceso actual con respecto a otros procesos en la bibliografía es la concentración muy baja o la ausencia de etilenglicol resultante de tanto el uso de catalizador de cromito de cobre como la formación y purificación de acetol como producto intermedio. El acetol se puede purificar fácilmente de cualquier etilenglicol antes de la hidrogenación por destilación.

20 Los procesos de esta operación se pueden mantener a presiones inferiores a 100 kPa (1 bar) mediante el uso de una fuente de vacío preferentemente conectada al proceso de condensación al final del proceso. En los casos más ideales, el propio condensador 431 puede mantener presiones inferiores a 100 kPa (1 bar); sin embargo, desde una perspectiva práctica, se necesita un vacío para retirar cualquier gas inerte (nitrógeno, etc.) que se pueda acumular en el sistema.

25 El sistema de reacción de la Fig. 4 es eficaz para producir ya sea acetol o propilenglicol. La Fig. 5 proporciona un diagrama esquemático del equipo de laboratorio 500 que muestra una variación de este equipo 500, que incluye un evaporador 526 conectado al reactor de lecho relleno 525. El efluente vapor del reactor de lecho relleno 525 se condensa en el condensador 531 por acción de un baño frío para extraer calor 538. El calor 540 se aplica al evaporador 526 para crear el reactivo vapor. Un vacío 542 conectado al condensador 531 aspira literalmente los vapores a través del sistema y permite que la alimentación de glicerol se evapore a temperaturas más bajas de las que ocurrirían a presión atmosférica. Un baño de aceite 534 mantiene el reactor de lecho relleno 535 a una temperatura o intervalo de temperatura predeterminado por flujo de calor 542. El glicerol se carga en el evaporador 526 al comienzo del experimento y se puede añadir a través de una alimentación auxiliar al evaporador (no mostrada) durante el experimento. Una alimentación de gas opcional 544 que contiene nitrógeno y también puede contener hidrógeno se dirige al evaporador 526.

35 Se usó el equipo de proceso mostrado en la Fig. 5 para hacer reaccionar glicerol en diversas condiciones. Se hicieron diversas series usando el equipo 500 según los materiales y condiciones informados en la Tabla 6. La reacción G1 de la Tabla 6 proporciona datos de conversión de ejemplo sobre pellas cilíndricas de 3,3 mm de catalizador de cromito de cobre. La presión de esta reacción fue inferior a 10 kPa (0,1 bares), y la temperatura es aproximadamente 230 °C. La reacción G1 ilustra la eficacia de la reacción en fase gaseosa sobre un lecho relleno de catalizador para producir acetol con alta selectividad.

40

**Tabla 6.** Resumen de los rendimientos en reactor de fase gaseosa en el reactor de lecho relleno.

Reacción / Fecha	Condiciones	Muestra	Acetol (% en peso)	PG (% en peso)	Glicerina (% en peso)	Acetol+PG (% en peso)	Agua (% en peso)	Area del subproducto 10,77 / Area de patrón	Balace másico total (% en peso)
G1	Relleno de catalizador (tamaño: 3*3 mm) ~50-60g	1	13,44	0,97	72,92	14,41	8,25	0,12	95,58
Antes del 29/09/2005		2	13,43	1,08	77,88	14,51	8,07	0,11	100,46
	<b>Control (sin purga de gas)</b>	3	12,24	1,06	69,51	13,3	12	0,12	94,81
	Temp. del reactor: 230 °C								
	Presión: 101 kPa (29,9 in-Hg) (vac)								
<b>Prueba de concepto - Funciona la deshidratación a baja presión.</b>									
G2	Relleno de catalizador (tamaño: 3*3 mm) ~50-60g	1	19,01	1,68	70,70	20,69	5,86	0,10	97,25
Antes del 29/09/2005		2	18,42	1,79	72,42	20,21	5,38	0,11	98,01
	<b>Purga de hidrógeno</b>	3	16,24	1,56	75,50	17,80	5,21	0,10	98,51
	Temp. del reactor: 230 °C	4	15,81	1,62	75,87	17,43	4,97	0,11	98,27
	Presión: 88 kPa (26 in-Hg) (vac)								
<b>El experimento demuestra que la presión parcial de hidrógeno reduce la formación de agua y conduce a balance másico mejorado - mejores rendimientos. Las conversiones parecieron ser más altas.</b>									
G3	Relleno de catalizador (tamaño: 3*3 mm) ~50-60g	1	9,75	0,53	87,27	10,28	3,87	0,16	101,42
Antes del 29/09/2005									
	<b>Purga de nitrógeno</b>								
	Temp. del reactor: 230 °C								
	Presión: 88 kPa (26 in-Hg) (vac)								

<b>El nitrógeno no fue tan bueno como el hidrógeno basándose en el contenido de agua más alto de la reacción de nitrógeno. El agua teórica es 1 parte de agua por cada cuatro partes de acetol (acetol + propilenglicol). El agua real es mayor que la teórica. La relación del pico de subproducto con respecto al producto deseado es más alta para esta serie de nitrógeno.</b>										
G4		Relleno de catalizador (tamaño: 3*3 mm) 50 g								
29/09/2005										
		<b>PLACA CALIENTE (sin purga de gas)</b>	1	9,88	2,41	79,15	12,29	9,05	0,12	100,49
		Temp. del reactor: 230 °C	2	12,65	0	77,26	12,65	8,03	0,14	97,94
		Presión: 91 kPa (27 in-Hg) (vac)								
<b>Esta serie resume un mecanismo de alimentación diferente donde la alimentación se pone sobre una placa caliente para evaporar la alimentación a medida que se introduce. El método proporcionado mejoró el control experimental pero no condujo a una nueva perspectiva en la reacción.</b>										
G5		Relleno de catalizador (tamaño: 3*3 mm) 50 g								
04/10/2005										
		<b>Purga de hidrógeno</b>	1	12,52	2,86	78,4	15,38	4,18	0,11	97,96
		<b>Purga de nitrógeno</b>	1	7,79	0,81	87,94	8,60	3,56	0,14	100,1
		Temp. del reactor: 230 °C								
		Presión: 91 kPa (27 in-Hg) (vac)								
<b>Estas series son una comparación repetida del uso de hidrógeno frente a nitrógeno. El hidrógeno proporcionó rendimientos más altos, más propilenglicol, menos agua adicional y menos picos sin valor. La motivación para el elevado uso de hidrógeno era que la grasa para la producción de PG debía coger el hidrógeno de alguna parte, y que alguna parte solo podía ser otros productos de glicerina o de acetol - que conduce a la hipótesis de que la adición de hidrógeno aumentaría el rendimiento de productos deseados.</b>										
G6		Relleno de catalizador (tamaño: 9-40 de malla) <b>50 g--nuevo</b>	1	23,05	1,66	73,1	24,71	5,00	0,07	102,81
05/10/2005			2	24,3	1,49	72,21	25,79	5,07	0,08	103,07
		Purga de hidrógeno								
		Temp. del reactor: 230 °C								



	Presión: 91 kPa (27 in-Hg) (vac)												
<b>Esta serie resume el impacto del uso de catalizador más pequeño. La conversión aumento el 50 %.</b>													
G7	Relleno de catalizador (tamaño: 9-40 de malla) <b>100 g--nuevo</b>	1	44,74	2,4	37,49	47,14	12,00	0,06	96,63				
10/10/2005		2	42,56	2,3	38,01	44,86	9,93	0,07	92,8				
	Purga de hidrógeno												
	Temp. del reactor: 230 °C												
	Presión: 91 kPa (27 in-Hg) (vac)												
<b>Esta serie resume el impacto del uso de más catalizador más pequeño. El duplicar la concentración de catalizador duplicó la conversión. En una primera aproximación, esta reacción es de orden cero.</b>													
G8	Relleno de catalizador (tamaño: 9-40 de malla) <b>150--100 usó 1, 50 g nuevos</b>	1	64,11	6,42	4,3	70,53	19,00	0,00	93,83				
11/10/2005		2	63,14	5,64	4,46	68,78	19,25	0,00	92,49				
		3	63,73	5,28	7,28	69,01	17,88	0,00	94,17				
	Purga de hidrógeno												
	Temp. del reactor: 240 °C												
	Temperatura del lote de aceite: 232 °C												
	Presión: 91 kPa (27 in-Hg) (vac)												
<b>Esta serie resume el impacto del uso de incluso más catalizador más pequeño catalizador más pequeño. El triplicar la concentración de catalizador (de 50 hasta 150 gramos) triplicó la conversión. En una primera aproximación, esta reacción es de orden cero.</b>													
	Glicerina total reaccionada: 369,11 g												
	Productos totales: 360,52 g												
	Tiempo de reacción: 2,5 h												
<b>El equilibrio másico de glicerina frente al producto formado es bastante bueno para este sistema.</b>													

G9	11/10/2005	Relleno de catalizador (tamaño: 9-40 de malla) <b>150 g--100 g usó 2, 50 g usó 1</b>	1	62,35	7,51	6,25	69,86	18,57	0,00	94,68
			2	64,28	5,03	7,24	69,31	18,89	0,00	95,44
		Purga de hidrógeno	3	60,39	4,39	14,11	64,78	19,01	0,06	97,9
		Temp. del reactor: 240 °C								
		Temperatura del lote de aceite: 232 °C								
		Presión: 91 kPa (27 in-Hg) (vac)								
		Glicerina total reaccionada: 754,79 g								
		Productos totales: 750,40 g								
		Tiempo de reacción: 5 h								
<b>Esta serie ampliada muestra buen balance másico de glicerina frente a la salida de producto. Se consideró que la ligera disminución de la conversión con el tiempo estaba dentro del error experimental.</b>										
G10	14/10/2005	<b>Acetol a PG con purga de H2 en una PLACA CALIENTE</b>								
		Relleno de catalizador (tamaño: 9-40 de malla) 150 g								
		<b>Presión: 91 kPa (27 in-Hg) (vac), válvula cerrada</b>	1	53,4	22,53			5,42		81,35
		<b>Presión: 68 kPa (20 in-Hg) (vac), válvula abierta para mantener la presión</b>	2	42,16	11,09			37,38		90,63
		<b>Presión: 68 kPa (20 in-Hg) (vac), más flujo de H2 para mantener la presión</b>	3	33,57	14,29			43,94		91,8

### Realizaciones mejoradas de lechos rellenos

Se observó que el propilenglicol se produjo en el ejemplo ilustrativo G1 de la Tabla 6. Puesto que la única fuente de hidrógeno para la reacción con acetol (o glicerol) para formar el propilenglicol era de otra molécula de acetol o glicerol, se planteó la hipótesis de que la ausencia de hidrógeno libre en el sistema condujo a la eliminación de hidrógeno del glicerol y que esta eliminación condujo a subproductos no deseados y pérdida de rendimiento.

Para vencer el problema con la eliminación de hidrógeno del glicerol, se introdujo al sistema una pequeña cantidad de hidrógeno. La Fig. 6 ilustra el equipo de proceso 600 preferido para la reacción en lecho relleno con alimentación de hidrógeno 636 como modificación al equipo de proceso de la Fig. 4. La alimentación de hidrógeno 636 se introdujo al evaporador 426 puesto que este diluyente de gas, además de ser útil en la hidrogenación del acetol, también promueve la evaporación de glicerol. Puesto que el glicerol tiene una presión de vapor de solo 15 kPa (0,15 bares) a 230 °C, la sobrepresión de hidrógeno pueden ayudar a que esta presión aumente la presión global, pero esto es principalmente posible si el glicerol se evapora en presencia de un gas como el hidrógeno. El condensador 431 condensa el acetol y el propilenglicol del gas sin reaccionar. Aunque el gas sin reaccionar se pueden purgar 434, se puede usar un bucle de recirculación 640 para volver a suministrarlo al evaporador 426, reactor de lecho relleno 425, o condensador 431 por disposición selectiva de las válvulas 642, 644, 646.

La reacción G2 de la Tabla 6 proporciona datos de conversión de ejemplo que ilustran el beneficioso impacto de una alimentación de hidrógeno (purga) 544 (véase la Fig. 5) como la alimentación de hidrógeno 636 de la Fig. 6 combinada con la alimentación de glicerol en el reactor de lecho relleno 425. La presión de fue 13 kPa (0,13 bares), y la temperatura fue 230 °C. Se observó un rendimiento más alto de acetol y propilenglicol.

Las reacciones deseadas de deshidratación producen una molécula de agua por cada molécula que se forma de acetol (o propilenglicol). El agua presente en exceso de éste indica exceso de deshidratación y selectividades más bajas. La relación del contenido real con respecto al teórico de agua disminuyó desde 2,3-3,6 hasta 1,07-1,17 como resultado del hidrógeno que está presente durante la reacción de deshidratación. Además, un pico de GC a 10,77 minutos es un subproducto. La relación de esta área del pico con respecto a las fracciones másicas de acetol y propilenglicol deseados disminuyó desde 0,76-0,9 hasta 0,47-0,63 como resultado del hidrógeno que está presente durante la reacción de deshidratación.

Para confirmar que los resultados deseados fueron un resultado del hidrógeno en vez de cualquier diluyente en el sistema, se realizó el experimento G3 usando nitrógeno en lugar de hidrógeno. La relación de agua real con respecto a teórica aumentó a 1,51 con nitrógeno. Además, la relación del pico a los 10,77 minutos aumentó a 1,56.

Se repitieron ambos experimentos de diluyente/purga de hidrógeno y nitrógeno en el experimento G5 con resultados generalmente repetibles y la validación del beneficio de usar hidrógeno como diluyente/purga durante la reacción de deshidratación que forma principalmente acetol como producto.

El proceso preferido usa un diluyente de hidrógeno y el reactivo 636 se introdujo al evaporador 426.

Lo siguiente son un resumen de los experimentos resumidos en la Tabla 6 y lo que indican los resultados:

- El experimento G1 proporciona la prueba de concepto de la deshidratación a baja presión sobre un catalizador de lecho relleno.
- El experimento G2 demuestra que la presión parcial de hidrógeno reduce la formación de agua y conduce a balance másico mejorado - mejores rendimientos. Las conversiones parecieron ser más altas.
- El experimento G3 demuestra que el nitrógeno no fue tan bueno como el hidrógeno basándose en el contenido de agua más alto de la reacción de nitrógeno. El agua teórica es 1 parte de agua por cada cuatro partes de acetol (acetol + propilenglicol). El agua real para este experimento es considerablemente superior a la teórica. La relación del pico de subproducto (10,77 minutos) con respecto al producto deseado es más alta para esta serie de nitrógeno.
- El experimento G4 demuestra un enfoque del mecanismo de alimentación continua donde la alimentación se pone sobre una placa caliente para evaporar la alimentación a medida que se introduce. El método proporcionado mejoró el control experimental pero no condujo a una perspectiva en la reacción.
- El experimento G5 proporciona una comparación repetida del uso de hidrógeno frente a nitrógeno. El hidrógeno proporcionó rendimientos más altos, más propilenglicol, menos agua adicional y menos picos sin valor. La motivación para el elevado uso de hidrógeno era que la grasa para la producción de PG debía coger un hidrógeno de alguna parte, y que alguna parte solo podía ser otros productos de glicerina o de acetol - que conduce a la hipótesis de que la adición de hidrógeno aumentaría el rendimiento de productos deseados.
- El experimento G6 resume el impacto del uso de catalizador más pequeño. La conversión aumentó el 50 %.

- El experimento G7 resume el impacto del uso de más catalizador más pequeño. El duplicar la masa de catalizador duplicó la conversión. En una primera aproximación, esta reacción es de orden cero.
- El experimento G8 resume el impacto del uso de incluso más catalizador más pequeño catalizador más pequeño. El triplicar la masa de catalizador (de 50 hasta 150 gramos) triplicó la conversión. En una primera aproximación, esta reacción es de orden cero.
- El experimento G9 resume un buen balance másico de glicerol con respecto a los productos de reacción.
- El experimento G10 repite la serie de balance másico de G9 que ilustra un buen balance másico de glicerol frente a la salida de producto. Se consideró que una ligera disminución de la conversión con el tiempo estaba dentro del error experimental.

10 Los experimentos validaron conversiones superiores al 95 % para la conversión de glicerina en acetol. A conversiones de aproximadamente el 98 %, estuvieron presentes en el producto aproximadamente el 70 % de acetol y el 9 % de propilenglicol. El contacto continuado de tanto el hidrógeno como el acetol sobre el catalizador de cromito de cobre continuó aumentando los rendimientos de propilenglicol.

### **Otras realizaciones de lechos rellenos**

15 La Fig. 7 muestra un proceso más preferido de preparación de propilenglicol a partir de glicerol.

La Fig. 7 proporciona un diagrama de flujo de bloques del equipo de proceso 700 que incluye alimentaciones de glicerol (o polihidroxiladas) 704 y de hidrógeno 736. El hidrógeno se pone en contacto con el glicerol en un evaporador 726 que funciona entre aproximadamente 200 y 250 °C, que promueve la evaporación del glicerol para formar un efluente de vapor de reactor 727. Un primer reactor de lecho relleno 725 convierte el glicerol en acetol con alguna formación de propilenglicol.

Si está presente hidrógeno, el acetol reaccionará con el hidrógeno para formar el propilenglicol en el primer reactor de lecho relleno 725. A bajas presiones parciales de hidrógeno, aproximadamente 10 kPa (0,1 bares), se forma predominantemente el acetol. A presiones de hidrógeno más altas, se forma más propilenglicol. La formación de acetol se limita predominantemente por la velocidad. La reacción de acetol a propilenglicol es rápida con respecto a la reacción de glicerol a acetol; sin embargo, la reacción de acetol a propilenglicol está limitada por el equilibrio. Puesto que la reacción del acetol al propilenglicol está limitada por el equilibrio, es útil la recirculación del acetol para maximizar la producción de propilenglicol. Se puede usar destilación para concentrar el acetol de la corriente de producto para la recirculación al evaporador u otras localizaciones antes del reactor.

Un método de funcionamiento del proceso de la Fig. 7 es añadir hidrógeno adicional a la corriente 741 por el cual se forma principalmente el acetol en el primer reactor de lecho relleno 725 y se forma principalmente propilenglicol en el segundo reactor de lecho relleno 738.

La reacción de deshidratación en el primer reactor de lecho relleno 725 es altamente exotérmica. Por ejemplo, el calor de reacción aumentará el glicerol inicialmente a 200 °C al acetol a 414 °C al 100 % de conversión y sin disolvente/diluyente. Las temperaturas más altas conducen a una pérdida de producción y generación de subproductos no deseado. El calor debe ser continua o escalonadamente retirado de la mezcla de reacción para mantener temperaturas inferiores a 250 °C, preferentemente inferiores a 230 °C, y lo más preferentemente inferiores a 220 °C.

La mezcla se enfría preferentemente hasta aproximadamente 220 °C en un intercambiador de calor 740 antes de la hidrogenólisis 741 en el reactor de lecho relleno dos 738. El reactor dos 738 es preferentemente un reactor de lecho relleno. El catalizador de cromito de cobre es eficaz en el reactor dos; sin embargo, también se pueden usar otros catalizadores de hidrogenación tales como el catalizador de níquel Raney. La reacción de hidrogenólisis también es altamente exotérmica.

Aunque son posibles altas conversiones para tanto la reacción de deshidratación como de hidrogenólisis, se usa un separador 745 para purificar adicionalmente el producto 733.

Preferentemente, el efluente de reactor 1 730 y el efluente de reactor 2 739 se recirculan 742/743 junto con las cabezas 747 del separador 745. Se usa una soplante 744 para vencer las caídas de presión para la recirculación. Si la cabeza del separador 747 es un líquido, se bombea en vez de comprimirse. Las corrientes calientes de recirculación 742/743 pueden tener temperaturas de hasta 300 °C y reducir o eliminar la necesidad de adición de calor auxiliar al evaporador 726. Este intercambio de calor por contacto directo y la evaporación es muy eficiente. Estas corrientes de recirculación sirven al fin de adición de proporcionar capacidad de calor adicional a los efluentes de reactor 727/741, y esta capacidad de calor adicional minimiza los aumentos de temperatura en los reactores. El minimizar los aumentos de temperatura maximiza los rendimientos de acetol y propilenglicol.

Los vapores recirculados 742/743/747 añaden presiones parciales adicionales de acetol, agua y propilenglicol; combinados, éstos pueden añadir desde 20 hasta 120 kPa (0,2 hasta 1,2 bares) de presión parcial. La corriente de

recirculación 1042 tiene la ventaja de proporcionar calor al evaporador 1026, pero tiene la desventaja de aumentar el tiempo de residencia del acetol que puede degradar el acetol. La corriente de recirculación tiene ventajas asociadas a proporcionar calor al evaporador. La corriente de recirculación 1047 se puede enriquecer en hidrógeno como una recirculación, que es ventajoso para la reacción, no es ventajoso para proporcionar calor al evaporador. La presión total correspondiente en el evaporador y en las operaciones unitarias aguas abajo es aproximadamente 30 a 150 kPa (0,3 a 1,5 bares). La presión preferida es aproximadamente 110 kPa (1,1 bares) tal que aproximadamente 30 kPa (0,3 bares) es la alimentación nueva de glicerol y hidrógeno, aproximadamente 40 kPa (0,4 bares) es hidrógeno recirculado y aproximadamente 40 kPa (0,4 bares) es vapor de agua recirculado - se prefieren intercambiadores de calor para recuperar el calor de los productos de reacción calientes en el evaporador y vapores recirculados al evaporador.

Debido a la naturaleza exotérmica de tanto las reacciones de deshidratación como de hidrogenólisis, el control de la temperatura es lo más importante. El medio preferido para controlar la temperatura es usar agua e hidrógeno recirculados como diluyente en combinación con intercambiadores de calor entre un primer y segundo reactor. Es opcional más de dos reactores. Además, uso de inyecciones frías de propilenglicol o agua en cualquier reactor 1025/1038 o el intercambiador de calor entre los reactores 1040. Por ejemplo, se puede usar la inyección fría de propilenglicol de la corriente de producto 1046 para mantener temperaturas inferiores a 250 °C en todo el sistema.

La Tabla 7 y Fig. 8 muestran el impacto de la temperatura y la presión sobre la relación de propilenglicol con respecto a acetol en el producto para una reacción en un tiempo de residencia ligeramente más largo que el necesario para reaccionar completamente todo el glicerol. La Tabla 7 resume la relación de propilenglicol con respecto a acetol donde se usó propilenglicol como la alimentación (no glicerol en el sistema). El hecho de que el propilenglicol reaccione para formar el acetol valida completamente que esta reacción está limitada por el equilibrio. El hecho de que la directa (glicerol como reactante) e inversa (propilenglicol como reactante) produzcan esencialmente las mismas relaciones de propilenglicol a temperaturas y presiones similares indica que la reacción de acetol a propilenglicol está limitada predominantemente por el equilibrio en vez de limitada por la velocidad.

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

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [kPa (bares)]	Acetol [% en peso]	PG [% en peso]	[Relación másica PG:acetol]	Temperatura del reactor (K)	1000 / Temperatura [°C, (K)]	Log [Relación másica PG:acetol]
220	100 (1)	26,00	50,84	1,96	493	4,55 (2,03)	0,29
220	100 (1)	18,58	47,29	2,55	493	4,55 (2,03)	0,41
238	100 (1)	20,29	27,31	1,35	511	4,20 (1,96)	0,13
241	100 (1)	24,45	27,73	1,13	514	4,15 (1,94)	0,05
240	100 (1)	29,70	31,35	1,06	513	4,17 (1,95)	0,02
220	200 (2)	22,64	56,31	2,49	493	4,55 (2,03)	0,40
220	200 (2)	17,56	63,71	3,63	493	4,55 (2,03)	0,56
220	200 (2)	18,34	65,75	3,59	493	4,55 (2,03)	0,55
221	200 (2)	16,60	56,51	3,40	494	4,53 (2,02)	0,53
220	200 ((2)	12,74	51,20	4,02	493	4,55 (2,03)	0,60
221	200 (2)	14,88	49,38	3,32	494	4,53 (2,02)	0,52
237	200 (2)	23,35	35,53	1,52	510	4,20 (1,96)	0,18
236	200 (2)	19,91	40,56	2,04	509	4,20 (1,96)	0,31
240	200 (2)	18,85	31,80	1,69	513	4,17 (1,95)	0,23
220	400 (4)	10,50	69,47	6,62	493	4,55 (2,03)	0,82
220	400 (4)	12,55	65,83	5,25	493	4,55 (2,03)	0,72
240	400 (4)	6,95	30,91	4,45	513	4,17 (1,95)	0,65
240	400 (4)	12,12	51,36	4,24	513	4,17 (1,95)	0,63

\*Para estas reacciones, la presión total comprende predominantemente hidrógeno donde la relación molar de hidrógeno con respecto a alcoholes es aproximadamente 13:1.

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

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

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [kPa (bares)]	Acetol [% en peso]	PG [% en peso]	[Relación másica PG:acetol]	Temperatura del reactor [K]	1000/Temperatura [°C, (K)]	Log [Relación másica PG:acetol]
203	100 (1)	17,36	64,31	3,70	476,15	4,93 (2,10)	0,57
239	100 (1)	34,27	39,16	1,14	512,15	4,18 (1,95)	0,06
202	100 (1)	21,33	72,40	3,39	475,15	4,95 (2,10)	0,53
237	100 (1)	34,56	34,67	1,00	510,15	4,22 (1,96)	0,00
177	200 (2)	6,39	88,90	13,91	450,15	5,65 (2,22)	1,14
181	200 (2)	11,07	85,55	7,73	454,15	5,52 (2,20)	0,89
184	200 (2)	11,06	87,84	7,94	457,15	5,43 (2,19)	0,90
181	200 (2)	11,6	87,06	7,51	454,15	5,52 (2,20)	0,88
182	200 (2)	11,03	89,24	8,09	455,15	5,49 (2,20)	0,91
183	200 (2)	10,15	92,22	9,09	456,15	5,46 (2,19)	0,96
207	200 (2)	15,58	75,00	4,81	480,15	4,83 (2,08)	0,68
220	200 (2)	18,19	63,25	3,48	493,15	4,55 (2,03)	0,54
216	200 (2)	17,25	61,20	3,55	489,15	4,63 (2,04)	0,55
237	200 (2)	35,1	36,08	1,03	510,15	4,22 (1,96)	0,01
240	200 (2)	23,61	43,64	1,85	513,15	4,17 (1,95)	0,27
242	200 (2)	21,77	36,54	1,68	515,15	4,13 (1,94)	0,22
204	400 (4)	10,35	80,10	7,74	477,15	4,90 (2,10)	0,89
239	400 (4)	21,91	58,34	2,66	512,15	4,18 (1,95)	0,43
197	400 (4)	5,8	94,01	16,21	470,15	5,08 (2,13)	1,21
242	400 (4)	11,29	34,45	3,05	515,15	4,13 (1,94)	0,48
242	400 (4)	20,96	52,45	2,50	515,15	4,13 (1,94)	0,40
241	400 (4)	9,15	41,65	4,55	514,15	4,15 (1,94)	0,66
240	400 (4)	13,02	59,51	4,57	513,15	4,17 (1,95)	0,66
240	400 (4)	13,63	55,59	4,08	513,15	4,17 (1,95)	0,61

\*Para estas reacciones, la presión total comprende predominantemente hidrógeno donde la relación molar de hidrógeno con respecto a alcoholes es aproximadamente 13:1.

Puesto que la conversión de acetol a propilenglicol está limitada por el equilibrio, no son ventajosos en la formación de más propilenglicol los tiempos de residencia de la reacción que son más largos de lo que se necesita para que reaccione el glicerol. En realidad, a tiempos de residencia más largos, las concentraciones de producto disminuirán a medida que el acetol y/o el propilenglicol continúan reaccionando para formar los subproductos no deseados. Como indican los datos en las Tablas 7 y 8, presiones más altas (400 kPa (4 bares) en vez de 100 kPa (1 bar)) y temperaturas más bajas (220 °C en vez de 240 °C) tienden a favorecer la formación de propilenglicol. Estas tendencias están completamente de acuerdo con la naturaleza exotérmica de la hidrogenación del acetol para

formar propilenglicol y el hecho de que esta reacción de como resultado una reducción en los moles totales en el sistema (dos moles, uno de cada uno de hidrógeno y acetol, reaccionan para formar un mol de propilenglicol).

5 La Tabla 9 resume los datos de conversión en un reactor de 4,6 m (15 pies) cargado con 760 y 1160 gramos de catalizador de cobre-cromo en pellas de 3 X 3 mm. Las reacciones se evaluaron con glicerol evaporado a 230 °C Controlando el vacío a la salida de la trampa fría (condensador), la presión del sistema pudo funcionar a 27, 19 y 8 pulgadas de mercurio a vacío (7,4, 34, y 71 kPa (0,074, 0,34, y 0,71 bares) de presión absoluta). Este aumento en la presión causa que aumente la presión parcial y el exceso de hidrógeno estequiométrico.

**Tabla 9.** Resumen de los rendimientos en el reactor en fase gaseosa en el reactor de lecho relleno "cobra" (tubo de acero flexible 15, 1,27 cm (0,5 pulgadas) de DI).

<b>Fecha</b>	<b>Condiciones</b>	<b>Muestra</b>	<b>Acetol (% en peso)</b>	<b>PG (% en peso)</b>	<b>Glicerina (% en peso)</b>	<b>Acetol+PG (% en peso)</b>	<b>Agua (% en peso)</b>	<b>Desconocido (% en peso)</b>	<b>Balance máscico total (% en peso)</b>
G11	<b>Glicerina directa a PG con purga de H2</b>								
22/10/2005	Relleno de catalizador (tamaño: 3*3 mm)								
<b>Cobra</b>	<b>760 g</b>								
	Purga de hidrógeno								
	Temp. del reactor: 240 C								
	<b>Presión: 91 kPa (27 in-Hg) (vac)</b>	1	55,13	13,91	10,88	69,04	16,4		96,32
Aumentar el flujo de H2	<b>Presión: 64 kPa (19 in-Hg) (vac)</b>	2	42,41	23,88	18,23	66,29	16,06		100,58
G12	<b>Glicerina directa a PG con purga de H2</b>								
24/10/2005	Relleno de catalizador (tamaño: 3*3 mm)								
<b>Cobra</b>	<b>1160 g</b>								
	Purga de hidrógeno								
	<b>Temp. del reactor: 240 C</b>								
	<b>Presión: 91 kPa (27 in-Hg) (vac)</b>	1	46,88	6,44	0	53,32	23,91	24,7	77,23
Aumentar el flujo de H2	<b>Presión: 64 kPa (19 in-Hg) (vac)</b>	2	40,44	17,19	0	57,63	22,3	16,6	79,93
Aumentar el flujo de H2	<b>Presión: 3 kPa (8 in-Hg) (vac)</b>	3	36,63	37,1	0	73,73	18,18	9,3	91,91
G13	<b>Glicerina directa a PG con purga de H2</b>								



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

**Cobra** **1160 g**

Purga de hidrógeno

**Temp. del reactor: 230 °C**

Aumentar el flujo de H2	Presión: 91 kPa (27 in-Hg) (vac)	1	58,56	5,58	0	64,14	64,14	excluyendo agua
Aumentar el flujo de H2	Presión: 64 kPa (19 in-Hg) (vac)	2	44,94	25,07	0	70,01	70,01	excluyendo agua
Aumentar el flujo de H2	Presión: 3 kPa (8 in-Hg) (vac)	3	32,33	38,71	0	71,04	71,04	excluyendo agua

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

25/10/2005 Relleno de catalizador (tamaño: 3\*3 mm)

**Cobra** **1160 g**

Purga de hidrógeno

**Temp. del reactor: 220 C**

Aumentar el flujo de H2	Presión: 91 kPa (27 in-Hg) (vac)	n	n	n	n	n	n	n
Aumentar el flujo de H2	Presión: 64 kPa (19 in-Hg) (vac)	1	44,58	29,9	0	74,48	19,71	94,19
Aumentar el flujo de H2	Presión: 3 kPa (8 in-Hg) (vac)	2	32,14	53,37	0	85,51	15,92	101,43

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

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

**Cobra** **1160 g**

Purga de hidrógeno						
<b>Temp. del reactor: 210 C</b>						
		1	58,91	10,18	3,26	69,09
	Presión: 91 kPa (27 in-Hg) (vac)					72,35
Aumentar el flujo de H2		2	44,2	28,92	4,3	73,12
	Presión: 64 kPa (19 in-Hg) (vac)					77,42
Aumentar el flujo de H2		3	32,56	41,33	8,39	73,89
	Presión: 3 kPa (8 in-Hg) (vac)					82,28

**Glicerina directa a PG con purga de H2**

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

**Cobra**  
 1160 g

Purga de hidrógeno						
<b>Temp. del reactor: 200 C</b>						
		1	56,13	3,53	2,11	59,66
	Presión: 0,91 kPa (27 in-Hg) (vac)					61,77
Aumentar el flujo de H2		2	38,42	31,13	3,78	69,55
	Presión: 64 kPa (19 in-Hg) (vac)					73,33
Aumentar el flujo de H2		3	28,54	41,8	9,93	70,34
	Presión: 3 kPa (8 in-Hg) (vac)					80,27

Como se observa por los datos G11 a G16, en cada caso el aumento en la presión de hidrógeno produjo mejor final del balance másico (selectividad más alta) y conversiones más altas de acetol a propilenglicol. A 240 °C, la selectividad hacia acetol/propilenglicol fue más baja que a 220 °C - a esta temperatura más alta estuvieron más picos "sin valor" en el CG que indica que el producto se perdió en productos secundarios no deseables. La selectividad aumentó tan progresivamente como la temperatura se redujo desde 240 °C (G12) hasta 230 °C (G13) hasta 220 °C (G14). A 210 °C (G15) y 200 °C (G16), la conversión de glicerina fue inferior al 100 %. La temperatura óptima es próxima a 220 °C.

El funcionamiento preferido del evaporador es a una temperatura próxima a 230 °C, y el contacto de la glicerina con los gases es tal que la glicerina alcanza una presión parcial de aproximadamente 15 kPa (0,15 bares). Una adición estequiométrica preferida de la alimentación de hidrógeno 1036 añadirá una presión parcial adicional de aproximadamente 15 kPa (0,15 bares) o más de hidrógeno.

Es posible que el sistema de dos reactores funcione de forma que el acetol se forme predominantemente en el primer reactor y el acetol se convierta predominantemente en propilenglicol en el segundo reactor. El primer reactor podría ser un reactor de destilación reactiva que funciona a presiones más bajas o podría ser un reactor de lecho relleno que funciona a presiones más bajas. Existe poca ventaja en usar presiones más altas en el primer reactor si el objetivo es formar acetol; el acetol se produce preferentemente a partir de un proceso que funciona a una presión inferior a 500 kPa (5 bares). Se prefieren presiones más altas para la hidrogenación de acetol a propilenglicol; para esta reacción la presión preferida es mayor que 2500 kPa (25 bares) y el acetol puede estar presente como una fase líquida a estas altas presiones. Cuando están presentes líquidos, se prefieren presiones más altas, desde al menos 100 kPa hasta 50.000 (1 bar hasta 500 bares) o más altas. Si está presente en el reactor acetol líquido, el reactor es preferentemente un reactor discontinuo en suspensión, reactor de lecho percolador y reactor de bolsa de té. La temperatura para la hidrogenación es preferentemente inferior a 220 °C. También se puede usar un reactor de lecho relleno en fase gaseosa para la conversión de acetol en propilenglicol.

La ventaja de uso de un reactor donde el acetol es un líquido para convertir el acetol en propilenglicol es que el producto líquido se puede retirar selectivamente (en vez del hidrógeno) del entorno de reacción. Esto puede reducir los costes de separación y los costes de recirculación del hidrógeno. Una ventaja adicional es que presiones altas y temperaturas más bajas (inferiores a 220 °C) pueden superar sustancialmente las limitaciones del equilibrio de la hidrogenación de acetol a propilenglicol. La ventaja de uso de un reactor de lecho relleno en fase gaseosa es que se requieren presiones más bajas. Una ventaja adicional de uso de un reactor de lecho relleno en fase gaseosa es que se tiende a promover en fases líquidas la formación de subproductos - especialmente la formación de alquitrán.

Como una alternativa al sistema de dos reactores, es posible formar propilenglicol en un único reactor haciendo funcionar este reactor con suficiente hidrógeno presente. Las Tablas 7 y 8 ilustran cómo son suficientes 100 a 400 kPa (1 a 4 bares) de presión de hidrógeno para la alta selectividad. Los datos se extrapolan claramente a la formación favorable de acetol a presiones de hidrógeno más bajas (correspondientes a presiones parciales de hidrógeno más bajas) y la formación favorable de propilenglicol a presiones más altas (correspondientes a presiones parciales de hidrógeno altas).

Alternativamente, es posible usar un sistema de dos reactores donde el primer reactor funciona para promover la conversión de glicerol predominantemente en propilenglicol y el segundo reactor funciona a temperaturas más bajas que crean equilibrio favorable para la conversión adicional de acetol en propilenglicol. Aquí, el primer reactor tiene preferentemente temperaturas de reacción superiores a 200 °C y el segundo reactor tiene preferentemente temperaturas inferiores a 220 °C. Preferentemente, la concentración de glicerol que entra en el segundo reactor es inferior a la mitad de la concentración de glicerol que entra en la primera etapa de reacción. Más preferentemente, la primera etapa de reacción tiene temperaturas de reacción superiores a 210 °C y la segunda etapa de reacción tiene temperaturas inferiores a 210 °C.

Para las reacciones en fase gaseosa que funcionan a presiones moderadas (inferiores a 2500 kPa (25 bares)), es importante evitar la formación de líquidos. Los líquidos presentan elevadas velocidades de formación de subproductos. A una presión dada, existe una temperatura mínima por debajo de la cual se forman líquidos. Esta temperatura es una función de la composición. El componente menos volátil es el glicerol, y entonces, concentraciones de glicerol más altas necesitan funcionar a una temperatura más alta debido a que el primer reactor tiene la concentración de glicerol más alta.

La presión parcial del glicerol es el parámetro clave a seguir y controlar para evitar la formación de líquidos en el reactor de lecho relleno en fase gaseosa. La presión parcial del glicerol se debe mantener por debajo de la presión parcial del glicerol en el punto de rocío. La presión parcial del glicerol en el punto de rocío se define como la presión parcial del glicerol por debajo de la cual el glicerol no forma rocío y a la que se forma un rocío que contiene glicerol - esta definición implica que las relaciones libres de glicerol de todos los otros componentes en el sistema permanecen constantes y la temperatura es constante a medida que aumenta la presión parcial del glicerol hasta que se forma el rocío. Definiéndose de este modo, la presión parcial del glicerol en el punto de rocío es una propiedad de estado que es una función de la temperatura y la concentración libre de glicerol de otros componentes en el gas.

- 5 Los procesos preferidos de esta realización tienen una presión parcial del glicerol inferior a la presión parcial del glicerol en el punto de rocío en la mezcla de reacción y superior a un cuarto de la presión parcial en el punto de rocío en la mezcla de reacción. Más preferentemente, la presión parcial del glicerol es mayor que la mitad de la presión parcial en el punto de rocío en la mezcla de reacción. La temperatura de reacción está preferentemente por debajo de 230 °C debido a que a temperaturas más altas se favorece la formación de subproductos. Cuando la temperatura llega a ser demasiado baja (tal como 180 °C), la presión del glicerol en el punto de rocío llega a ser tan baja que el rendimiento del reactor puede llegar a ser demasiado bajo como para ser económicamente viable. Por tanto, a temperaturas más bajas se vuelve más lenta la deshidratación del glicerol, conduciendo además a elevados tamaños de reactor.
- 10 La presión parcial del glicerol es aproximadamente la fracción molar de glicerol en la fase gaseosa por la presión total. Además, para glicerol relativamente puro en un gas que entra en el reactor, el rocío formado a la presión parcial del glicerol en el punto de rocío es glicerol relativamente puro. Por tanto, en el punto de rocío, con una buena aproximación,  $y^{\text{RocíoGlic}} P = P^{\text{SatGlic}}$  donde  $y^{\text{RocíoGlic}}$  es la fracción molar del glicerol en el punto de rocío en la fase gaseosa, P es la presión total y  $P^{\text{SatGlic}}$  es la presión de saturación del glicerol puro a la temperatura del sistema. La fracción molar del glicerol en el punto de rocío es el máximo que se puede mantener en la fase gaseosa. La Tabla 10 resume las fracciones molares en el punto de rocío a 100, 1000 y 10.000 kPa (1, 10 y 100 bares) de presión total.

**Tabla 10.** Fracciones molares máximas del glicerol en el sistema a la temperatura indicada por encima de la cual se formarán líquidos en el sistema.

T (°C)	Presión de vapor del glicerol (bares)	$y_{\text{Glic}}$ máxima (punto de rocío) a 100 kPa (1 bar)	$y_{\text{Glic}}$ máxima (punto de rocío) a 1000 kPa (10 bares)	$y_{\text{Glic}}$ máxima (punto de rocío) a 10.000 kPa (100 bares)
150	0,007	0,007	0,0007	0,00007
180	0,025	0,025	0,0025	0,00025
200	0,058	0,058	0,0058	0,00058
220	0,126	0,126	0,0126	0,00126
250	0,345	0,345	0,0345	0,00345

- 20 Si la alimentación del reactor de un reactor en fase gaseosa comprende principalmente hidrógeno y glicerol, a presiones más altas y temperaturas más bajas, se necesitan retirar del producto cantidades extremadamente grandes de hidrógeno. Si no se va a perder este hidrógeno, se necesita recircular. Esta recirculación puede ser muy costosa. Son problemáticas las fracciones molares razonablemente grandes a temperaturas más altas debido a que se forman rápidamente subproductos a temperaturas superiores a aproximadamente 230 °C. Un análisis del sistema revela esas condiciones preferidas para la reacción de glicerol en fase gaseosa. La optimización equilibra temperatura alta frente a baja para lograr altas velocidades de reacción (temperaturas más altas) sin alta formación de subproductos (temperatura más baja). La optimización también equilibra equilibrio más favorable y formación reducida de subproductos (presión más alta) con mantenimiento de concentraciones razonablemente altas de glicerol en la alimentación (presión más baja). Para la reacción en fase gaseosa, las condiciones óptimas para la conversión de glicerol sin formación de subproductos tienden a ser 210 a 230 °C y 200 a 1000 kPa (2 a 10 bares).
- 25
- 30 Es posible que los reactores en fase gaseosa funcionen a concentraciones muy bajas de glicerol siendo el resto predominantemente hidrógeno; sin embargo, una desventaja de este enfoque es que el hidrógeno transporta rápidamente el glicerol a través del reactor de lecho relleno que conduce a baja productividad del catalizador y altos costes de catalizador. La Fig. 9 y la Tabla 11 resumen el impacto de la relación molar de hidrógeno con respecto a glicerol sobre la productividad del catalizador (medido en gramos de propilenglicol producidos por hora por gramo de catalizador en el reactor de lecho relleno). La máxima productividad del catalizador es a una fracción molar de glicerol justamente por debajo de la fracción molar en el punto de rocío del glicerol. Las concentraciones de glicerol preferidas previamente indicadas expresadas en términos de presión parcial especifican indirectamente las relaciones molares preferidas - la especificación de presión parcial es independiente de la presión total del sistema. Todos los datos son desde 100 hasta 400 kPa (1 hasta 4 bares) de presión total, con la mayoría de los datos a 200 kPa (2 bares) de presión.
- 35
- 40

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

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [kPa (bares)]	Caudal de hidrógeno [l/min]	Caudal de glicerina [g/h]	H <sub>2</sub> :Glic [mol:mol]	Caudal de producto [g/h]	PG [% en peso]	Productividad del catalizador [g de PG / g de cat]
220	100 (1)	16,7	500,0	8,83	473,88	50,84	0,37
220	100 (1)	22,1	90,0	70,98	70,20	47,29	0,05
220	200 (2)	36,2	226,2	42,26	195,43	56,31	0,17
220	200 (2)	24,7	90,0	192,17	28,74	63,71	0,03
220	200 (2)	24,7	90,0	106,82	51,92	65,75	0,05
221	200 (2)	5,0	201,6	7,02	185,00	56,51	0,16
220	200 (2)	5,0	127,2	12,14	99,96	51,20	0,08
221	200 (2)	5,0	127,2	12,40	97,68	49,38	0,07
220	400 (4)	29,9	226,2	26,72	258,84	69,47	0,28
220	400 (4)	22,1	500,0	13,70	386,76	65,83	0,39
238	100 (1)	2,5	99,5	8,78	71,56	27,31	0,03
241	100 (1)	2,5	99,5	6,58	99,90	27,73	0,04
240	100 (1)	5,0	198,0	6,83	191,23	31,35	0,09
237	200 (2)	5,0	198,0	9,91	125,00	35,53	0,07
236	200 (2)	5,0	198,0	9,79	126,80	40,56	0,08
240	200 (2)	5,0	198,0	7,52	170,80	31,80	0,08
240	400 (4)	5,0	198,0	12,70	95,23	30,91	0,05
240	400 (4)	10,0	390,6	7,63	336,24	51,36	0,27

5 Es posible que la reacción en fase gaseosa funcione a presiones más altas con alta selectividad asegurándose de que la presión parcial del glicerol no supera la presión parcial del glicerol en el punto de rocío. La ventaja de este enfoque es usar las altas presiones del hidrógeno para empujar el equilibrio desde el acetol hasta el propilenglicol y posiblemente reducir la necesidad de algunas operaciones unitarias de purificación de productos y posiblemente eliminar la necesidad de recirculación de acetol. Aquí, un proceso para convertir glicerol en un producto con alta selectividad hacia el propilenglicol y baja selectividad hacia el etilenglicol incluye preferentemente una reacción:

10 poner en contacto una mezcla de reacción en fase gaseosa que no contiene líquido y que contiene una presión parcial del glicerol entre 1 y 50 kPa (0,01 y 0,5 bares) de glicerol y una presión total entre 2500 y 50.000 (25 y 500 bares) con un catalizador heterogéneo a una temperatura entre 150 °C y 280 °C durante un intervalo de tiempo de reacción entre 0,01 y 60 segundos. El catalizador sólido contiene preferentemente un elemento de los subgrupos del grupo I, grupo VI y/o grupo VIII de la tabla periódica. Preferentemente, la presión parcial del glicerol es inferior a

15 la presión parcial del glicerol en el punto de rocío en la mezcla de reacción y superior a un cuarto de la presión parcial en el punto de rocío en la mezcla de reacción. Más preferentemente, el proceso de la reivindicación 72 donde la presión parcial del glicerol es mayor que la mitad de la presión parcial en el punto de rocío en la mezcla de reacción.

20 Se puede usar un reactor en fase gaseosa para producir acetol donde presiones por encima de 100 kPa (1 bares) tienen poca ventaja - presiones inferiores a 100 kPa (un bar) pueden presentar un riesgo si entra aire en el sistema. Aquí, un proceso para convertir glicerol en un producto con alta selectividad en una mezcla de acetol y propilenglicol y baja selectividad hacia etilenglicol incluye preferentemente una reacción que comprende: poner en contacto una mezcla de reacción en fase gaseosa que no contiene líquido y que contiene una presión parcial de glicerol entre 1 y 50 kPa (0,01 y 0,5 bares) de glicerol y una presión parcial de hidrógeno entre 1 y 500 kPa (0,01 y 5 bares) de hidrógeno con un catalizador heterogéneo a una temperatura entre 150 °C y 280 °C durante un intervalo de tiempo de reacción entre 0,01 y 60 segundos. El catalizador sólido contiene preferentemente un elemento de los subgrupos

5 del grupo I, grupo VI y/o grupo VIII. Preferentemente, la presión parcial del glicerol es inferior a la presión parcial del glicerol en el punto de rocío en la mezcla de reacción y superior a un cuarto de la presión parcial en el punto de rocío en la mezcla de reacción. Más preferentemente, el proceso de la reivindicación 72 donde la presión parcial del glicerol es mayor que la mitad de la presión parcial en el punto de rocío en la mezcla de reacción. La ligera cantidad de hidrógeno en el sistema reduce la formación de subproductos.

A 220 °C y 100 a 200 (1 a 2 bares) de presión, la carga de catalizador más preferida en el reactor es aproximadamente 4 gramos de catalizador por gramo de propilenglicol producido por hora (una relación 4:1). Se prefieren relaciones desde 1:0,4 hasta 1:0,05. Cargas de catalizador más altas a las presiones parciales de glicerol preferidas previamente indicadas pueden conducir a una excesiva pérdida de producto en subproductos.

10 **Uso de neutralización de bases en el proceso de acabado**

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

20 Aquí, el proceso preferido de purificación de productos incluye las etapas de: añadir una base a dicho producto de propilenglicol para lograr un pH superior a 8,0 y destilar el propilenglicol del producto que tiene un pH superior a 8,0. La base se selecciona preferentemente del grupo que comprende hidróxido sódico, hidróxido potásico y óxido cálcico.

**Diseño de reactores de lecho relleno**

25 El control de la temperatura es lo más importante para maximizar la selectividad de la reacción hacia acetol y/o propilenglicol. Se pueden usar eficazmente los reactores y métodos conocidos en la técnica, que incluyen, pero no se limitan a, reactores de lecho fluidizado y reactores de lecho relleno. El reactor preferido es un novedoso reactor para su uso con reacciones altamente exotérmicas que comprende una carcasa externa que contiene tubos en U con una orientación tal que el extremo en U de los tubos en U está orientado hacia arriba, teniendo dicha carcasa una cabeza superior desmontable donde se carga el catalizador entre la carcasa y los tubos de la parte superior quitando la cabeza superior. Se puede disponer un relleno inerte en la porción más baja del espacio entre la carcasa y los tubos en U a una profundidad entre 5,08 y 60,96 cm (2 y 24 pulgadas).

30 La recomendación de diseño es usar una configuración de reactor y carga de 1,8 kg (4 lb) de catalizador por cada 0,45 kg/h (lb/h) de producción de PG. Se tiene previsto que se espera que se produzcan al menos 907 kg (2000 lbs) de propilenglicol (PG) por 0,45 kg (libras) de catalizador. La Tabla 12 resume las cargas de catalizador basadas en la capacidad prevista.

35 **Tabla 12.** Resumen de recomendaciones de cargas de catalizador.

Base	Catalizador	Comentario
27 M kg (60 M lb) de PG/año	13.700 kg (30.000 lb) de cat	Carga total {0,11 kg (0,25 lb) de PG / [0,45 kg (lb) de cat X h]}
45 M kg (100 M lb) de PG/año	22.700 kg (50.000 lb) de cat	Carga total
"	11340 kg (25.000 lb) / reactor	Carga inicial por reactor, 75 % de llenado
"	14.970 kg (33.000 lb) / reactor	Carga por reactor, 100 % de llenado
Capacidad de último recurso	45.360 kg (100.000 lb) de cat	Carga de catalizador si los 3 reactores están llenos

Puede ser apropiada una carga de catalizador total inicial de 13.700 kg (30.000 lb) (supone 0,11 kg (0,25 lb) de PG / [0,45 (lb) de cat X h]) (1,8 kg (4 lb) de catalizador por 0,45 (lb) / h de producción de PG) si la capacidad inicial se dirige a 27 M kg (60 millones de lb) por año.

40 Un diseño usa tres reactores dispuestos para funcionar en serie pudiendo contener cada reactor 14.970 (33.000 lb) de catalizador cuando está lleno y con la intención de solo funcionar dos en serie en cualquier momento.

Inicialmente, cada reactor estaría lleno el 75 % y el catalizador se añadiría a medida que se desactivara la carga inicial - el catalizador se añadirá hasta que el reactor esté lleno de catalizador. Cuando la actividad del catalizador sea demasiado baja para cumplir la capacidad de producción, el primer reactor en la serie se sacará de la operación y se pondrá el reactor de reserva como el segundo reactor en serie con una carga de catalizador inicial del 50-75 %.

5 Se debe usar el material inerte en el primer reactor para la puesta en marcha inicial. Después de esta puesta en marcha, no se debe requerir material inerte en ninguno de los reactores debido a que el catalizador será suficientemente desactivado en el segundo reactor en el momento en el que se pone primero en la serie. Esto es con la excepción de que el relleno inerte siempre se tiene que poner en los 15,24 cm (6 pulgadas) inferiores del reactor ya que es en esta localización donde podrían producirse puntos muertos con respecto al flujo.

10 La recomendación de diseño sobre los reactores es para el uso de reactores de intercambiador de calor de carcasa y tubos que tienen partes internas de tubos en U. Los reactores se deben configurar con el extremo en U del tubo hacia arriba y una cabeza bridada/desmontable en su lado del tubo en U hacia arriba. El catalizador se va a cargar desde la parte superior tomando precauciones para asegurar que el nivel de catalizador sea uniforme a través de todos los espacios entre los tubos en U. Se puede añadir más catalizador al reactor (añadido a la parte superior del lecho de catalizador) a medida que avanza la reacción. Se recomienda un flujo ascendente. El relleno está en el lado de la carcasa (no en el lado de los tubos).

La carga de catalizador deseada para proporcionar una capacidad máxima de 45 millones de kg/a (100 millones de lb/año) de producción de PG se resume en la Tabla 13 y puede ser cumplida con 3, 6 o 9 reactores a los tamaños y configuraciones indicados.

20 **Tabla 13.** Resumen de las opciones de configuración de reactores para cumplir la capacidad de catalizador. Supone tubos de 1,9 cm (3/4 de pulgada) con separación de pared a pared de 2,5 cm (1 pulgada) en configuración triangular.

Nº de reactores	Longitud de la carcasa m (ft)	Diámetro de la carcasa m (ft)	Descripción
3	3,7 (12')	2,3 (7,5)	3 en serie
3	4,9 (16')	2,0 (6,5)	3 en serie
6	3,7 (12)'	1,6 (5,3)	Dos conjuntos de 3 en serie
6	4,9 (16')	1,4 (4,6)	Dos conjuntos de 3 en serie
9	3,7 (12')	1,3 (4,3)	Tres conjuntos de 3 en serie
9	4,9 (16')	1,2 (3,8)	Tres conjuntos de 3 en serie

25 Usando estas especificaciones para reactores y un diseño previsto para usar 2 de los 3 reactores en serie, la relación de productividad del diseño es 0,25 [kg de PG/kg de cat-h] ([lb de PG/lb cat - h]), pero el sistema puede producir velocidades "en el peor caso" de 0,125 [kg de PG/kg de cat-h] ([lb de PG/lb de cat - h]). Esto debe ser un factor de seguridad suficiente para garantizar la capacidad de diseño.

**Tamaño del reactor -**

30 La densidad del catalizador es 1766 kg/m<sup>3</sup> (111 lb/ft<sup>3</sup>) (existe algún error debido a la naturaleza no seca de los catalizadores, todas las masas suponen que se retiran los líquidos libres, pero están húmedas las superficies del catalizador). Esto se traduce en 14,969 kg/1766 kg/m<sup>3</sup> (33,300 lb/111 lb/ft<sup>3</sup>), o 8,5 m<sup>3</sup> (300 pies cúbicos) de volumen vacío por reactor. En el diseño de intercambiadores de calor de carcasa y tubos con tubo de 1,9 cm (3/4") de DE en un separación triangular de 2,5 cm (1") (pared a pared), se estima que el volumen vacío es el 83 %. Suponiendo una ligera ineficiencia del relleno, se garantiza un valor del 75 % de volumen vacío (volumen de la carcasa disponible para el relleno, no ocupado por los tubos). Así, el volumen de la carcasa (que no incluye las cabezas) debe ser 35 11,3 m<sup>3</sup> (400 pies cúbicos).

40 Un área de 11,3 m<sup>3</sup> (400 pies cúbicos) dividida entre 3,66 m (12 ft) de longitud (longitud del intercambiador de calor) se traduce en áreas de la sección transversal de 3,1 m<sup>2</sup> (33,3 ft<sup>2</sup>) (400/12) o áreas de la sección transversal de la carcasa (75 % de volumen vacío) de 4,1 m<sup>2</sup> (44,4 ft<sup>2</sup>). Esto se traduce en una carcasa de 2,3 m (7,5 ft) de DI. El área de 4,1 m<sup>2</sup> (44,4 ft<sup>2</sup>) en pulgadas es 6400 in<sup>2</sup>. Bajo la suposición de un tubo para cada 8,6 cm<sup>2</sup> (1,33 in<sup>2</sup>), cada intercambiador de calor tendría 4828 tubos de 1,9 cm (3/4") de DE (o 2414 tubos en U). Los resultados de estos cálculos se resumen en la Tabla 12.

**Datos sobre la carga de catalizador -**

45 La Figura 10 muestra los resultados de un reactor tal como se modela por el software COBRA. Para el reactor multitubular, la productividad del catalizador es aproximadamente 625 gramos de PG/h dividido entre 3,6 kg de catalizador (o 0,174 [lb de PG/lb de cat-h]). Comparando los rendimientos de COBRA con los del reactor

5 multitubular, se llega a la conclusión de que el rendimiento del actual reactor multitubular está limitado por el evaporador y no la cantidad de catalizador. Además, se espera que la recirculación de acetol aumente la productividad del catalizador hasta el 50 %. Por estos motivos, la carga recomendada de catalizador es 0,25 [kg de PG/kg de cat-h] ([lb de PG/lb cat-h]) (4 lb de catalizador por 0,45 [kg/h] (1 [lb/h]) de producción de PG) en vez de 0,174 [kg de PG/kg de cat-h] ([lb de PG/lb cat-h]).

La masa de la carga de catalizador se calcula tomando la velocidad de producción horaria de PG y multiplicando este número por 4 horas. Se supone que las horas de operación en un año son  $360 \times 24 = 8640$  horas/año o una capacidad de la planta de 5250 kg/h (11,574 lb/h). Esto se traduce en una carga de catalizador de 21.000 kg (46.300 lb) para una instalación de 45 millones de kg/año (100 millones de lb/año) ( $11,574 \times 4$ ).

10 Un tipo de diseño es para tres reactores en serie, siendo cada reactor capaz de contener 14.968 kg (33.000 lb) de catalizador cuando está lleno. La intención es que solo funcionen dos reactores en serie en cualquier momento. Inicialmente, cada reactor estaría lleno el 75 % y el catalizador se añadiría a medida que se activara la carga inicial. La Tabla 13 resume seis formas diferentes para lograr esta capacidad.

#### Comentarios sobre la carga en el lado de la carcasa –

15 Es posible una carga en el lado de la carcasa del reactor debido a que el acceso desde la parte superior (lado en U) permite la fácil carga de catalizador en el reactor, permite que el relleno inerte sea estratégicamente colocado en el reactor. Como se muestra en la Fig. 11A, un reactor del lado de la carcasa 1100 tiene una alimentación o puerto de entrada 1102, que dentro de los confines del reactor 1100 está en comunicación fluida con la salida o puerto de salida 1104. El reactor 1100 se usa para realizar las reacciones descritas anteriormente. Como se muestra en la Fig. 11B, el reactor 1100 tiene una carcasa externa 1105 que se puede llenar con uno o más tubos en U i106 para su uso como intercambiadores de calor dentro de una camisa 1108. Se puede desmontar una parte superior 1110 (véase la Fig. 11A) para permitir el acceso superior a la camisa y al núcleo interior del reactor. Como se muestra en la Fig. 11C, el núcleo interior del reactor 1112 se puede llenar con material que incluye un lecho de relleno de inserción 1114 debajo de un catalizador 1116, como se ha descrito anteriormente. Las ventajas de esta configuración con respecto a una carga en el lado de los tubos son las siguientes:

- Se obtiene hasta una reducción de 5X en el tamaño del reactor.
- Se eliminan casi por completo los posibles problemas de derivación y desarrollo de puntos calientes que se pueden producir con reactores de tubos.
- La caída de presión es considerablemente menor.
- 30 • El llenado de catalizador en los tubos es considerablemente más fácil. Básicamente se cargan 2-6 carcasas con catalizador a diferencia de los 50.000 tubos (5 X volumen).

#### Ejemplo 4 – Validación del reactor a escala piloto

35 La validación del reactor a escala piloto del enfoque del "lado de la carcasa" para llenar el catalizador fue satisfactoria y se considera completamente escalable. Este reactor piloto tuvo una 5,1 (2" de DI) con tres tubos de 1,3 cm (0,5") de DE en el que se hizo circular aceite para enfriar el reactor. Diversos aspectos de funcionamiento validados en la serie de producción piloto incluyeron los siguientes:

- Se pueden controlar las temperaturas (se usó 25 % de carga inerte, puede o puede no ser necesario) con distancias de hasta 2,54 cm (1 pulgada) desde la pared del tubo hasta las partículas de catalizador más alejadas. Las conversiones fueron buenas y los perfiles de producto de acuerdo con las series previas.
- 40 • El sistema puede funcionar con caídas de presión adecuadamente bajas.

Un problema que se desarrolló fue que algunos (~5 %) vapores de glicerol evitaron los catalizadores y estuvieron en la corriente de producto en condiciones que previamente presentaron menos del 0,2 % de glicerol en el producto. Se creyó que la derivación era debida a la baja profundidad del relleno del lecho del reactor - un relleno de 1,1 m (3,75 pies) de catalizador (1,5 m o 5 pies de catalizador más inerte) en comparación con 4,9 m o 7,3 m (16 o 24 pies) de catalizador (longitud axial del relleno) en los reactor de Cobra. En una instalación comercial, la profundidad puede ser 5,5 m a 7,3 m (18 a 24 pies), y así se debe resolver este problema de derivación.

45 La Fig. 12 muestra una sección transversal axial y radial del reactor piloto 1200. La transferencia de calor en este reactor es a lo largo de las mismas dimensiones que el intercambio de calor en los reactores especificados anteriormente El reactor 1200 es completamente escalable simplemente aumentando el diámetro de la carcasa mientras que se mantiene igual la separación de los tubos de intercambio de calor de circulación llenos de aceite 1204, 1206, 1208. Se aisló la superficie de la carcasa 1210 contra la pérdida de calor. La entrada de alimentación del reactor 1212 y la salida de alimentación del reactor 1214 están en comunicación fluida a través de una cámara llena de catalizador 1214.



Se han demostrado en el laboratorio los tres siguientes reactores piloto, teniendo los dos primeros cargas de tubo y teniendo el último una carga de carcasa:

- 4,9 m (16') piloto usando tubo de 1,9 cm (3/4") de DE: 1500 g de carga de catalizador.
  - 3,0 m (10') piloto usando tubo de 2,5 cm (1,0") de DE: 2280 g de carga de catalizador.
- 5      • 1,5 m (5') piloto usando 5,1 cm (2,0") de DI de carcasa y 3 tubos: 3600 g de carga de catalizador

Incluso a escala piloto, fue mucho más fácil trabajar con la carga del lado de la carcasa y el reactor tuvo una caída de presión mucho más baja.

**Tabla 14.** Resultados a escala piloto

Caudal de glicerol (l/h)	Reactor de carcasa y tubos N° 1 (1,905 cm [3/4"] de DE; 4,88 m [16 ft] de longitud)		Reactor de carcasa y tubos N° 2 (2,54 cm [1" de DE]; 3,05 m [10 ft] de longitud)		Reactor enfriado por tubos (5,08 cm [2" de DI]; 1,52 m [5 ft] de longitud)	
	Color	Glicerol sin convertir (%)	Color	Glicerol sin convertir (%)	Color	Glicerol sin convertir (%)
0,3	claro	0	-	-	-	-
0,5	claro	0	-	-	-	-
0,75	claro	0	claro	0	claro	(no incluido)
0,8	Muy ligeramente amarillo	1	claro	0	claro	~3
1	Amarillo claro	5	Muy ligeramente amarillo	(no incluido)	claro	~8
1,3	Amarillo	8	Amarillo claro	(no incluido)	claro	~14

10 Una caída de presión preferida desde la salida del compresor hasta la entrada del compresor es 101 kPa (14,7 psi). El sistema a escala piloto ha funcionado durante varios días a una caída de presión de 52 kPa (7,5 psi). Esto valida la capacidad para funcionar a la baja caída de presión necesaria.

15 En la instalación piloto, aproximadamente 34 kPa (5 psi) de caída de presión son a través del evaporador, aproximadamente 3,4 kPa (0,5 psi) de caída de presión son a través del relleno de 1,5 m (5 pies) del reactor, y aproximadamente 14 kPa (2 psi) de caída de presión son del condensador y los efectos de entrada/salida. El aumentar la profundidad del lecho a 6,09 m (20 ') debe resultar en 14 kPa (2 psi). Una duplicación adicional en la velocidad espacial a través del relleno debe aumentar la caída de presión a 28 kPa (4 psi). Una caída de presión de 28 kPa (4 psi) a través del relleno está de acuerdo con la operación del reactor comercial objetivo.

20 La caída de presión de 34 kPa (5 psi) en el evaporador está de acuerdo con una "larga" trayectoria de desplazamiento de al menos 30,5 m (100 pies) de tubos del evaporador. La caída de presión en el evaporador objetivo para el sistema comercial es 21 kPa (3 psi). La caída de presión objetivo para todos los otros aspectos (condensador, recipientes de evaporación ultrarrápida y efectos de entrada) es 21 kPa (3 psi).

**Composición de producto anticongelante a partir de glicerol de la instalación de biodiésel**

25 El biodiésel es un tipo de producto que se puede producir a partir de una refinería de glicerina de ácidos grasos. Después de una reacción convencional de metanólisis del biodiésel, el catalizador de metoxilación se retira preferentemente por filtración de un sistema de reacción en suspensión. Se pueden usar otros métodos, tales como centrifugación o precipitación, para retirar los catalizadores solubles del subproducto de glicerol del proceso de reacción de metanólisis del biodiésel. Estos procesos son compatibles con tanto la operación discontinua como continua. Se pueden usar métodos conocidos en la técnica para convertir los procedimientos de proceso discontinuo

30 (descritos en el presente documento) en procedimientos de proceso de flujo. La hidrogenación del glicerol se realiza para preparar un subproducto de glicerol que contiene preferentemente, en una base libre de agua, desde el 0,5 % hasta el 60 % de glicerol, y 20 % hasta el 85 % de propilenglicol. Más preferentemente, el subproducto de glicerol contiene en una base libre de agua desde el 10 % hasta el 35 % de glicerol, y 40 % hasta el 75 % de propilenglicol.

35 Por tanto, a medida que el anticongelante preferido de la presente invención se prepara a partir del subproducto de glicerol natural en bruto de la alcoholólisis de alcoholes alquílicos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de un glicérido, el producto más preferible

también contiene 0,2 % al 10 % de alcohol alquílico C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y 0 al 5 % de sal del catalizador neutralizado de la alcoholisis (más preferentemente 0,2 al 5 % de sal).

5 Se ha observado que las reacciones de conversión de glicerol forman un subproducto residual. Cuando este residuo es soluble en el producto anticongelante, la aplicación preferida es añadirlo al producto anticongelante. El anticongelante puede contener 1 % al 15 % de este subproducto residual.

Aunque los productos anticongelantes de la presente invención se denominan comúnmente anticongelante, estas mismas mezclas o sus variaciones se pueden usar como fluidos de deshielo y fluidos anti-hielo.

10 Cuando la reacción se realiza sin hidrógeno, se formará acetol. Entonces esta mezcla puede reaccionar posteriormente (o en paralelo) en un reactor de flujo de lecho relleno en presencia hidrógeno que se convierte en propilenglicol. Este proceso tiene la ventaja de que el reactor más grande no contiene hidrógeno presurizado.

Los procesos y procedimientos descritos en este texto son generalmente aplicables al glicerol refinado, así como al glicerol en bruto.

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

### Ejemplo 5

#### Procesamiento de subproducto de biodiésel

20 Se usó el glicerol en bruto obtenido como un subproducto de la industria del biodiésel en lugar del glicerol refinado. El biodiésel se produce usando alcoholisis de grasas y aceites biorrenovables. La composición de materia prima 104 usada en este ejemplo tuvo una composición aproximada del siguiente modo: glicerol (57 %), alcohol metílico (23 %) y otros materiales (jabones, sales residuales, agua) (20 %). Se hizo reaccionar la materia prima anterior en presencia de hidrógeno y catalizador para formar una mezcla que contenía propilenglicol. La reacción continuó usando 10 gramos de la materia prima en bruto, 5 % en peso de catalizador y una sobrepresión de hidrógeno de 25 1400 kPa. La siguiente Tabla 15 presenta las composiciones después de la reacción en un reactor cerrado (con cobertura de hidrógeno) durante 24 horas a una temperatura de 200 °C. El catalizador de cobre-cromo usado en este ejemplo se redujo en presencia de hidrógeno a una temperatura de 300 °C durante 4 horas antes de la reacción.

**Tabla 15:** Resumen de los rendimientos de catalizador basados en 10 gramos de glicerol en bruto.

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

#### 30 Separación reactiva para preparar acetol y otros alcoholes

Como una alternativa a la reacción para formar propilenglicol por uso del equipo de proceso 100 mostrado en la Fig. 1, la Fig. 13 muestra una versión modificada del equipo de proceso que se ha descrito previamente. El equipo de proceso 1300 es útil para formar acetol u otros alcoholes que tienen puntos de ebullición inferiores a 35 aproximadamente 200 °C. La deshidratación es el método de reacción preferido, pero se pueden usar reacciones de craqueo con materias primas que contienen azúcares o polisacáridos que tienen números de carbono superiores a 3.

En general, el equipo de proceso 1300 se usa para convertir un azúcar de tres carbonos o mayor o polisacárido en un producto de deshidratación del alcohol que tiene un punto de ebullición inferior a aproximadamente 200 °C. A modo de ejemplo, se combina una materia prima que contiene azúcar o polisacárido con menos del 50 % en peso de 40 agua con un catalizador que puede deshidratar el glicerol para formar una mezcla de reacción. La mezcla de reacción se calienta a una temperatura que varía desde 170 °C hasta 270 °C durante un intervalo de tiempo de reacción que varía desde 0,5 hasta 24 horas a una presión que varía desde 20 hasta 2500 kPa (0,2 hasta 25 bares).

Un método de conversión de glicerol en acetol es en una reacción en suspensión semidiscontinua donde el glicerol se añade continuamente y el acetol se retira como un vapor. En este método, el tiempo de residencia puede ser

inferior a 0,5 horas, dependiendo de la carga de catalizador. Por tanto, presiones de tan solo 2 kPa (0,02 bares) quitarán satisfactoriamente el acetol como un vapor que entonces se puede condensar para formar un producto líquido.

5 Las condiciones de reacción preferidas para la conversión de glicerol para formar acetol incluyen una temperatura de proceso que varía desde 170 °C hasta 270 °C, y ésta es más preferentemente desde 180 °C hasta 240 °C. El tiempo de reacción preferido existe dentro de un intervalo desde 0,5 hasta 24 horas. Se pueden usar los catalizadores heterogéneos que se conocen por ser eficaces para la deshidratación, tales como níquel, cobre, cinc, cobre-cromo, alúmina activada y otros conocidos en la técnica. La presión de reacción preferida existe dentro de un intervalo desde 20 hasta 2500 kPa (0,2 hasta 25 bares), y ésta es más preferentemente desde 50 hasta 300 kPa (0,5 hasta 3 bares). La materia prima puede contener desde el 0 % hasta el 50 % y más preferentemente 0 hasta 15 % de agua en peso.

15 Por estos medios, el glicerol se puede deshidratar a acetol. La formación selectiva de acetol se documenta para el catalizador de cobre-cromo por los Ejemplos 5 a 7 más adelante. Las mismas condiciones de reacción con diferente catalizador son eficaces para formar otros productos de alcohol donde los productos tienen menos grupos funcionales de alcohol que los reactivos. El aislamiento fraccionario de productos intermedios a través de destilación reactiva es particularmente eficaz para aumentar los rendimientos y las realizaciones incluyen procesos para producir un intervalo de productos que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-propanodiol y acroleína.

20 La Fig. 13 muestra el equipo de proceso 1300 para la conversión selectiva de glicol en acetol. En la Fig. 13 se usa numeración idéntica para los mismos componentes que se han descrito previamente con respecto a la Fig. 1. El reactor-separador 102 como se muestra en la Fig. 13 funciona como un reactor de deshidratación. La materia prima polihidroxilada 104 y el catalizador 124 entran en el reactor-separador 102 para una reacción que se limita a la etapa de deshidratación 204 de la Fig. 2 por la ausencia de hidrógeno, y en consecuencia la etapa de hidrogenación 208 no se produce en este momento. El producto de reacción dominante es acetol 202. Las fracciones volátiles que incluyen vapor de acetol entran en el reactor-separador 102 a través de una línea de producto intermedio de la cabeza 1302 y licuan en el condensador 112. Un reactor secuencial 1304 funciona como un reactor de hidrogenólisis que acepta acetol y otros líquidos del condensador 112, y pone en contacto el acetol con hidrógeno para formar propilenglicol como producto 118. El catalizador 1306 puede ser el mismo o diferente del catalizador 126. El condensador 112 funciona preferentemente a una temperatura que varía desde 25 °C hasta 150 °C y ésta es más preferentemente desde 25 °C hasta 60 °C. Se apreciará que el condensador 112 se puede eliminar o poner aguas abajo del reactor secuencial 1304 si el reactor secuencial 1304 funciona como un reactor en fase vapor.

30 Cuando el equipo de proceso 1300 funciona en modo de producción de producto de propilenglicol 118, un bucle de recirculación de hidrógeno 1312 recicla el exceso de hidrógeno desde el reactor secuencial 1304. Esta etapa recircula preferentemente el hidrógeno no usado del condensador de nuevo a la mezcla de reacción de la etapa posterior. El tiempo de reacción de esta reacción de la etapa posterior existe dentro de un intervalo desde 0,2 hasta 24 horas y más preferentemente existe dentro de un intervalo desde 1 hasta 6 horas.

35 El acetol que se administra a través de la línea de producto intermedio 1302 al condensador 112 se desvía óptimamente a través de la válvula de tres vías 1308 para proporcionar un producto de acetol 1310.

## Ejemplo 6

### Producción escalonada de acetol, luego propilenglicol

40 Se hizo reaccionar glicerol en presencia de catalizador de cobre-cromo en dos etapas para formar una mezcla que contenía propilenglicol. En la etapa 1, se aisló acetol relativamente puro a partir de glicerol en ausencia de hidrógeno a una presión de reacción de 98 kPa (vac). En la etapa 2, el acetol de la etapa 1 se hizo reaccionar adicionalmente en presencia de hidrógeno dando propilenglicol a 1400 kPa de sobrepresión de hidrógeno usando catalizador similar al que se usa para la formación del acetol. El catalizador usado en la etapa 1 de este ejemplo se usa en la condición en que llegó y el catalizador usado en la etapa 2 se redujo en presencia de hidrógeno a una temperatura de 300 °C durante 4 horas antes de la reacción.

La siguiente tabla presenta la composición del producto final en la etapa 1 y etapa 2.

**Tabla 16. Condiciones de reacción de ejemplo para convertir glicerol en propilenglicol.**

**Etapa 1: Formación y aislamiento del producto intermedio de acetol a partir de glicerol usando catalizador de cromito de cobre. Catalizador - 5 % de Cu/Cr en polvo no reducido, tiempo de reacción - 1,5 h a 220 °C y 3 h a 240 °C, presión de reacción - 98 kPa (vac).**

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

**Etapa 2: Formación de propilenglicol a partir del producto intermedio de acetol de la etapa 1 usando el mismo catalizador. Catalizador - 5 % de Cu/Cr en polvo reducido, tiempo de reacción - 12 h, temperatura de reacción - 190 °C, presión de reacción - 1400 kPa.**

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

### Ejemplo 7

#### Procesamiento discontinuo frente a semidiscontinuo

- 5 Se hizo reaccionar glicerol en presencia de catalizador de cobre-cromo para formar acetol por cada uno de dos modos de proceso: discontinuo y semidiscontinuo. Se aisló acetol relativamente puro a partir de glicerol en ausencia de hidrógeno a una presión de reacción de 98 kPa (vac). En esta reacción, 92 gramos de glicerol formarían un máximo de 74 gramos de acetol con un rendimiento teórico máximo del 100 %. Cualquier modo de proceso produjo un residuo. Cuando se secó, el residuo fue un sólido oscuro recubierto sobre el catalizador que no fue soluble en agua.

- 10 En la operación semidiscontinua, el reactor se suministró con catalizador y el glicerol se alimentó al reactor a una velocidad uniforme durante un periodo de aproximadamente 1,25 horas. En la operación discontinua, todo el glicerol y catalizador se cargaron al reactor al comienzo de la reacción. Los siguientes resultados muestran que la destilación reactiva semidiscontinua tiene rendimientos y selectividades más altos que la discontinua. La carga de catalizador más alta proporcionó rendimientos y selectividades más altos. Se observó que la actividad del catalizador disminuyó con el tiempo de reacción y la cantidad de residuo aumentó con el tiempo de reacción.

15 Los catalizadores de cobre-cromo usados en este ejemplo ilustrativo se usaron en la condición en que llegaron. Se hicieron series de proceso usando las condiciones descritas en la Tabla 17.

**Tabla 17. Comparación de la destilación reactiva semidiscontinua (continua) y la destilación reactiva discontinua. Formación y aislamiento de producto intermedio de acetol a partir de glicerol usando catalizador de cromito de cobre. Catalizador - 5 % de polvo de cobre-cromo sin reducir**

#### Condiciones de reacción:

Presión de reacción - 98 kPa (vac)

Temperatura de reacción - 240 °C

Tiempo de reacción complete - 2 h

Velocidad de alimentación de glicerol - 33,33 g/h para las reacciones semidiscontinuas

#### Se realizaron las tres siguientes reacciones:

RXN 8.1 - Reacción semidiscontinua al 5 % de carga de catalizador  
 RXN 8.2 - Reacción semidiscontinua al 2,5 % de carga de catalizador  
 RXN 8.3 - Reacción discontinua al 5 % de carga de catalizador

La Tabla 18 proporciona detalles de reacción de las condiciones de reacción RXN 8.1 de la Tabla 17. La carga inicial de glicerol fue 54,29 gramos; el glicerol en el destilado fue 4,91 gramos; el residuo fue 3,80 gramos y la cantidad de glicerol reaccionada fue 49,38 gramos.

**Tabla 18.** Detalles del balance másico en RXN 8.1. La carga de catalizador fue 5 %.

	Glicerol reaccionado (g)	Mejor posible (g)	Destilado (g)
Glicerol	49,38	0	3,64
Acetol	0	39,71	35,99
Propilenglicol	0	0	1,65
Agua	0	9,66	5,79

5

La Tabla 19 proporciona los detalles de la reacción 8.2: la carga inicial de glicerol fue 52,8 gramos; el glicerol en el destilado fue 3,85 gramos; el residuo fue 4,91 gramos; y la cantidad de glicerol reaccionada fue 48,95 gramos.

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

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

10 La Tabla 20 proporciona detalles de la reacción 8.2: la carga inicial de glicerol fue 42,48 gramos; el glicerol en el destilado fue 3,64 gramos; el residuo fue 5,68; y la cantidad de glicerol reaccionada fue 33,16 gramos.

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

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

Como se informa en los siguientes ejemplos, se realizaron diversos estudios para evaluar la capacidad para controlar el problema de residuos.

### Ejemplo 8

#### 15 Control de residuo por contenido de agua de materia prima

Se hizo reaccionar glicerol en presencia de catalizador de cobre-cromo para formar acetol en condiciones similares al Ejemplo ilustrativo 5 con 2,5 % de carga de catalizador y en un método de reactor semidiscontinuo. Se añadió agua al glicerol para evaluar si el agua disminuiría la acumulación del residuo insoluble en agua. La Tabla 21 resume los resultados de la conversión. Estos datos ilustran que una pequeña cantidad de agua reduce la tendencia a que

se forme residuo. El catalizador de cobre-cromo usado en este Ejemplo ilustrativo se usó en la condición en la que llegó.

<b>Tabla 21.</b> Impacto del agua sobre la formación de residuo.							
Catalizador – 2,5 % de Cu/Cr en polvo sin reducir							
Presión de reacción – 98 kPa (vac)							
Temperatura de reacción – 240 °C							
Reacción complete tiempo – 2 h							
Velocidad de alimentación de glicerol – 33,33 g/h							
Agua (% en peso)	Glicerol inicial (g)	Glicerol en destilado (g)	Mejor posible de acetol (g)	Acetol en destilado (g)	Residuo (g)	Conversión (%)	Relación residuo : glicerol inicial
0 %	52,8	3,85	39,37	33,51	4,91	92,17 %	9,30 %
5 %	53,26	4,93	38,87	35,23	3,47	90,74 %	7,02 %
10 %	56,25	8,55	38,36	34,48	3,45	84,80 %	6,13 %
20 %	55,52	9,67	36,87	33,13	2,95	82,58 %	5,31 %

### Ejemplo 9

#### 5 Control de residuo por carga de catalizador

Se hizo reaccionar glicerol en presencia de catalizador de cobre-cromo para formar acetol en un método de reactor semidiscontinuo. Se evaluó el impacto de reducir las cargas de catalizador para determinar el impacto de la carga de catalizador sobre el rendimiento de acetol y la formación de residuo. La Tabla 22 resume los resultados de la conversión. Estos datos ilustran que la formación de residuo puede ser autocatalítica - aumenta más de linealmente al aumentar el rendimiento de glicerol sobre el catalizador. Por tanto, la selectividad disminuye al aumentar el rendimiento de glicerol sobre una carga de catalizador fija en el reactor.

Se usó el catalizador de cobre-cromo usado en este Ejemplo ilustrativo en la condición en la que llegó.

<b>Tabla 22.</b> Impacto del catalizador sobre la relación de rendimiento de glicerol sobre la formación de residuo.						
Catalizador – 1,25 g de Cu/Cr en polvo sin reducir						
Presión de reacción – 98 kPa (vac)						
Temperatura de reacción – 240 °C						
Velocidad de alimentación de glicerol – 33,33 g/h						
Reacción	% de catalizador	Alimentación total de glicerol (g)	Residuo (g)	Conversión (%)	Selectividad hacia acetol	Relación residuo : glicerol reaccionado
1	5 %	27,15	1,9	90,96 %	90,62 %	7,70 %
2	2,50%	52,80	4,91	92,71 %	85,11 %	10,03 %
3	1,67 %	77,22	7,54	90,44 %	76,94 %	10,76 %
4	1,25 %	105,68	11,7	89,23 %	73,50 %	12,11 %
5	0,83 %	151,69	17,18	86,87 %	59,76 %	13,03 %

**Ejemplo 10****Regeneración de catalizador**

Este ejemplo ilustra la estabilidad del catalizador de cobre-cromo para la formación de propilenglicol a partir de acetol. Lo siguiente fueron las condiciones iniciales aproximadas: 4,5 gramos de acetol, 2 % en peso de catalizador y una sobrepresión de hidrógeno de 1400 kPa. La siguiente tabla presenta las composiciones después de la reacción en un reactor cerrado (con cobertura de hidrógeno) durante 4 horas a una temperatura de reacción de 185 °C. El catalizador de cobre-cromo se redujo en presencia de hidrógeno a una temperatura de 300 °C durante 4 horas antes de la reacción. Se filtró el catalizador después de cada serie de los productos de reacción, se lavó con metanol y entonces se secó en un horno a temperatura de 80 °C. Este catalizador regenerado se reutilizó en las reacciones posteriores. Se repite 10 veces un procedimiento de regeneración similar y los resultados se resumen en la Tabla 23. Estos datos ilustran la capacidad de reutilización del catalizador para la hidrogenación de acetol.

El catalizador de cobre-cromo usado en este Ejemplo ilustrativo se redujo en presencia de hidrógeno a una temperatura de 300 °C durante 4 horas antes de la reacción.

<b>Tabla 23.</b> Resumen de los rendimientos de catalizador basados en 4,5 gramos de acetol.			
	Acetol (g)	Propilenglicol (g)	Lactaldehído (g)
inicial	4,5	0	0
Serie 1	0,5	3,62	0,51
Serie 2	0,29	3,85	0,56
Serie 3	0,19	4,19	0,53
Serie 4	0,07	4,41	0,47
Serie 5	0,05	4,42	0,49
Serie 6	0,05	4,39	0,51
Serie 7	0	4,41	0,36
Serie 8	0,24	4,2	0,42
Serie 9	0,27	4,2	0,43
Serie 10	0,21	4,11	0,4

**Ejemplo 11****Capacidad para reutilizar el catalizador de la reacción de formación de acetol**

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

**Tabla 24.** Impacto de la relación de rendimiento del catalizador con respecto a glicerol sobre la formación de residuo. El catalizador en esta tabla es un catalizador en polvo de 54 % de CuO y 45 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Éste compara al catalizador de la Tabla 13 que es un catalizador en polvo de 30 m<sup>2</sup>/g de área superficial, 45 % de CuO, 47 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5 % de MnO<sub>2</sub> y 2,7 % de BaO. Las reacciones fueron semidiscontinuas.

Catalizador - 1,25 g de Cu/Cr no reducido, catalizador en polvo de 54 % de CuO de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Presión - 98 kPa (vac); temperatura – 240 °C; Velocidad de alimentación de glicerol - 33,3 g/h

Reacción	% de catalizador	Alimentación total de glicerol (g)	Residuo (g)	Conversión (%)	Selectividad hacia acetol (%)	Relación [Residuo] : [Glicerol reaccionado]
1	5 %	26,35	1,95	89,82 %	87,05 %	8,36 %
2	2,50 %	53,38	5,41	91,05 %	82,01 %	11,13 %
3	1,25 %	102,98	12,36	89,07 %	78,86 %	13,47 %

**Tabla 25.** Impacto de la reutilización sobre el catalizador en polvo de 54 % de CuO y 45 %. El catalizador se carga al 5 % y no está reducido.

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

	Alimentación total de glicerol (g)	Residuo (g)	Conversión (%)	Selectividad hacia acetol (%)	Relación Residuo : glicerol inicial
Nuevo	52,77	3,96	89,82 %	87,05 %	7,51 %
Reutilizado 1	52,16	4,11	91,28 %	88,52 %	7,88 %
Reutilizado 2	51,72	3,89	91,74 %	88,56 %	7,53 %
Reutilizado 3	Los catalizadores todavía se pudo recuperar				

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

Catalizador - 2,5 g de Cu/Cr en polvo sin reducir  
Presión - 98 kPa (vac); Temperatura-240 °C; velocidad de alimentación de glicerol - 33,33 g/h

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

- 5 Los dos catalizadores en la condición inicial rindieron aproximadamente igual para la reacción de formación de acetol; sin embargo, el catalizador de 45 % de CuO, 47 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5 % de MnO<sub>2</sub> y 2,7 % de BaO a una carga inferior al 5 % formó un tipo diferente de residuo que fue más resistente a la recuperación de catalizador. Para ambos catalizadores, se observó generalmente que a medida que continuaban las reacciones, tendían a reducirse las velocidades de reacción. Al final de la reacción semidiscontinua se indujo una digestión de la mezcla deteniendo



la alimentación y permitiendo que la reacción continuara durante aproximadamente 30 min a una hora - durante esta digestión disminuyó el volumen de la mezcla de reacción y el residuo fue más evidente.

5 Para el catalizador de 54 % de CuO y 45 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el residuo tiende a ser estable. Este residuo toma una forma sólida a temperatura ambiente y se forma una suspensión a la temperatura de reacción durante el largo periodo de tiempo de reacción. Un lavado del metanol retiró fácilmente el residuo, que permitió que el catalizador fuera reutilizado múltiples veces. El sólido era de naturaleza blanda y pegajosa y se disolvió fácilmente en metanol para formar la suspensión. El catalizador se lavó con metanol hasta que el lavado fue claro y entonces el catalizador se secó en un horno a 80 °C para eliminar el metanol. El aspecto físico de este catalizador después de lavar fue similar al del nuevo catalizador.

10 En el caso del catalizador de 45 % de CuO, 47 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5 % de MnO<sub>2</sub> y 2,7 % de BaO, el residuo fue, sin embargo, diferente. En el caso de 5 % de carga de catalizador, el residuo empezó a espumar sobre el catalizador 30 min después de alimentar la glicerina total, es decir, 30 minutos en la reacción. Una vez empezó la espumación, un lavado del metanol no fue eficaz para retirar el residuo del catalizador. Si la reacción se detuvo antes de comenzar la espumación, el metanol fue eficaz en retirar el residuo del catalizador. Cuando la carga de catalizador fue inferior al 2,5 %, el residuo empezó a espumar mientras que la glicerina estaba todavía siendo alimentada al reactor, y no se pudo recuperar el catalizador al final de la reacción. El catalizador de 54 % de CuO y 45 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produjo un residuo que es un sólido a temperatura ambiente.

Estas tendencias en la reutilización de catalizador son aplicables a las condiciones para la conversión de glicerina en acetol, así como la conversión "en una sola etapa" de glicerina en propilenglicol.

20 **Ejemplo 12**

**Mecanismo de lactaldehído**

Se hidrogenó acetol en presencia de catalizador de cobre-cromo para formar una mezcla que contenía propilenglicol. Lo siguiente fueron las condiciones iniciales aproximadas: 10 gramos de acetol, 2 % en peso de catalizador, y una sobrepresión de hidrógeno de 1400 kPa. La siguiente tabla presenta las composiciones después de la reacción en un reactor cerrado (con cobertura de hidrógeno) durante 4 horas a una temperatura de reacción de 190 °C. La Tabla 27 muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre la formación de propilenglicol a partir de acetol. Los datos ilustran que se pueden obtener buenas conversiones a 190 °C. Los datos ilustran que el co-producto (probablemente no deseable) de lactaldehído se produce a selectividades más bajas a temperaturas superiores a 150 °C. Temperaturas óptimas parecen ser 190 °C o más altas. El catalizador de cobre-cromo usado en este Ejemplo ilustrativo se redujo en presencia de hidrógeno a una temperatura de 300 °C durante 4 horas antes de la reacción.

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

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

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

35

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

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

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

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

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

5

### Separación reactiva con arrastre con gas

El uso del reactor-separador 102 es muy eficaz para convertir glicerol en acetol como se ilustra por los ejemplos anteriores. Estos ejemplos ilustran, por ejemplo, el eficaz uso de agua y carga de catalizador para reducir la formación de residuo. Dos desventajas de las reacciones fueron la formación de residuo y el funcionamiento a pequeñas cantidades de vacío.

10

El enfoque más preferido vence la operación a vacío usando un gas para arrastrar el acetol de la disolución. Así, el equipo de proceso funciona a una presión más óptima, tal como ligeramente por encima de la presión atmosférica, para producir el ventajoso uso de fugacidad (presiones parciales) para la eliminación selectiva de vapor de la mezcla de reacción. Los gases del separador pueden ser gases inertes tales como nitrógeno para arrastrar el acetol. También se puede usar vapor de agua para arrastrar el acetol. El gas de arrastre más preferido es hidrógeno.

15

El uso de hidrógeno a presiones ligeramente por encima de la presión atmosférica arrastra el acetol y/o el propilenglicol de la disolución a medida que se forman. Además, el gas preferido del separador de hidrógeno mantiene el catalizador reducido y proporciona rutas de reacción que previenen la formación de residuo y/o reaccionan con el residuo para formar moléculas más pequeñas que también se arrastran de la disolución. Las reacciones que arrastran el residuo pueden incluir el uso de catalizadores adicionales que se conocen por ser eficaces para el craqueo catalítico, y el uso de dicho gas del separador en combinación con catalizadores de craqueo catalítico se denomina en el presente documento un proceso de craqueo por arrastre. El hidrógeno es preferentemente o bien recirculado al reactor o bien se comprime con el acetol para una segunda reacción a presión más alta.

20

El proceso de reacción preferido incluye un primer reactor. En el primer reactor, el primer producto y el producto alternativo se retiran como efluentes vapor de una reacción líquida donde está presente una presión de hidrógeno suficiente para reducir la formación de residuo al menos el 50 % en comparación con la velocidad de formación de residuo sin hidrógeno presente. Las presiones parciales preferidas del hidrógeno son entre 20 y 5000 kPa (0,2 y 50 bares), más preferentemente entre 50 y 3000 kPa (0,5 y 30 bares), y lo más preferentemente entre 80 y 500 kPa (0,8 y 5 bares).

25

30

Para lograr conversiones más altas en el producto alternativo, se puede hacer reaccionar el primer producto en un segundo reactor que funciona a presiones parciales del hidrógeno más altas. En el segundo reactor, la presión parcial del hidrógeno es al menos dos veces la presión parcial del hidrógeno en el primer reactor, más preferentemente la presión parcial del hidrógeno es al menos cuatro veces la presión parcial del hidrógeno en el primer reactor.

Las temperaturas respectivas del primer y segundo reactores están preferentemente por encima del punto de ebullición normal del primer producto.

El uso de hidrógeno tiene la adicional ventaja de reducir el residuo que tiende a desactivar los catalizadores que son útiles en el proceso desvelado. En este sentido, el hidrógeno se puede usar como la purga de gas o gas de separador, así como de reactivo en el primer reactor. Por ejemplo, en el craqueo de petróleo a gasolina, se conoce bien que el hidrógeno reduce la formación de residuo que tiende a desactivar el catalizador; sin embargo, el uso de hidrógeno es más caro que el craqueo de petróleo en ausencia de hidrógeno. En la práctica de la industria del petróleo, se realiza un considerable craqueo catalítico en ausencia de hidrógeno con pérdida de producto, y se dedica equipo especializado para regenerar el catalizador desactivado. Las otras prácticas se diferencian del uso actualmente desvelado del gas del separador de hidrógeno que es suficiente para reducir la desactivación de catalizador, pero es suficientemente bajo en cantidad y cantidad/presión para permitir que domine el craqueo catalítico no con hidrógeno, por ejemplo, a una presión inferior a 5000 kPa (50 bares), mientras que la reacción está en proceso.

La Fig. 14 muestra una realización que implementa estos conceptos. Proceso en el equipo de proceso 1400, donde el hidrógeno se comprime para continuar con la segunda reacción. En la Fig. 14, se mantiene numeración similar con respecto a elementos idénticos como se muestra en la Fig. 13. El proceso de reacción continúa como se describe con respecto a la Fig. 13, excepto que el gas del separador de hidrógeno de baja presión 1402 se aplica al reactor-separador 102, por ejemplo, a una presión ligeramente superior a la presión atmosférica. Aunque algo de este gas da como resultado la producción de propilenglicol, el arrastre de acetol es predominante. Una mezcla de acetol, propilenglicol y vapor de agua circula a través de la línea de cabeza 402 al condensador 1404, que condensa los vapores para su uso en el reactor secuencial 404. Se complementa opcionalmente el hidrógeno restante mediante hidrógeno adicional 106 para establecer las condiciones de reacción preferidas tratadas anteriormente.

La Fig. 15 muestra otra realización, la del equipo de proceso 1500. En la Fig. 6, se mantiene numeración similar con respecto a elementos idénticos como se muestra en la Fig. 13. En el equipo de proceso 1500, el efluente a través de la línea de cabeza de producto intermedio 402 se aplica a una serie de condensadores 1502, 1504 que disminuyen sus temperaturas relativas para condensar primero el acetol en el condensador de acetol 1504 y luego agua en el condensador de agua 1504. El acetol condensado se aplica a la línea 1506, por ejemplo, bombeando a la presión requerida, para suministro al reactor secuencial 404. El efluente de agua del condensador de agua 604 se descarga como purga de agua 1508.

Las presiones del hidrógeno (o presiones parciales) para este proceso en los recipientes de reactor respectivos pueden ser más bajas que las que se requieren para el "buen" hidrocraqueo y/o hidrogenólisis, pero suficientes para detener la desactivación del catalizador.

Además de las configuraciones de reactor, otros métodos conocidos en la ciencia para reducir la formación de residuos sólidos (frecuentemente un oligómero) es el uso de un disolvente. El disolvente puede reducir la formación de residuo o disolver el residuo en él prolongando la vida del catalizador. Los disolventes son preferentemente líquidos no reactivos. También se ha demostrado que los disolventes supercríticos, tales como el dióxido de carbono, son eficaces para prolongar la vida del catalizador cuando la formación de residuo recubre de otro modo el catalizador.

### **Ejemplo 13 Rendimiento del reactor**

Las siguientes tablas resumen los resultados del proceso adicional del reactor piloto.

**Tabla 30.** Efecto de la temperatura y la presión sobre la formación de propilenglicol a partir de acetol.

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [kPa (bares)]	Acetol [% en peso]	PG [% en peso]	[Relación másica PG:acetol]	Temperatura del reactor [K]	1000/ T [°C, (K)]	Log [Relación másica PG:acetol]
202	100 (1)	20,14	36,94	1,83	475,15	4,95 (2,10)	0,26
211	100 (1)	14,88	36,83	2,48	484,15	4,74 (2,07)	0,39
241	100 (1)	13,43	21,1	1,57	514,15	4,15 (1,94)	0,20
241	100 (1)	12,74	20,37	1,60	514,15	4,15 (1,94)	0,20
201	100 (1)	13,17	53,15	4,04	474,15	4,98 (2,11)	0,61
240	100 (1)	30,18	29,81	0,99	513,15	4,17 (1,95)	-0,01
242	100 (1)	31,76	33,19	1,05	515,15	4,13 (1,94)	0,02
239	100 (1)	24,54	26,38	1,07	512,15	4,18 (1,95)	0,03
184	200 (2)	8,56	57,3	6,69	457,15	5,43 (2,19)	0,83
202	200 (2)	11,12	43,14	3,88	475,15	4,95 (2,10)	0,59
217	200 (2)	14,32	39,91	2,79	490,15	4,61 (2,04)	0,45
220	200 (2)	21,64	30,28	1,40	493,15	4,55 (2,03)	0,15
221	200 (2)	14,92	43,51	2,92	494,15	4,52 (2,02)	0,46
218	200 (2)	13,86	46,82	3,38	491,15	4,59 (2,04)	0,53
221	200 (2)	12,91	38,95	3,02	494,15	4,53 (2,02)	0,48
243	200 (2)	44,84	41,83	0,93	516,15	4,11 (1,94)	-0,03
201	400 (4)	6,03	55,15	9,15	474,15	4,98 (2,11)	0,96
203	400 (4)	4,68	60,46	12,92	476,15	4,93 (2,10)	1,11
244	400 (4)	19,14	22,64	1,18	517,15	4,10 (1,93)	0,07
203	400 (4)	5,29	59,89	11,32	476,15	4,93 (2,10)	1,05
242	400 (4)	10,3	34,33	3,33	515,15	4,13 (1,94)	0,52
240	400 (4)	11,34	43,86	3,87	513,15	4,17 (1,95)	0,59

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

Temperatura del reactor [C, (K)]	P <sub>TOTAL</sub> [kPa (bares)]	YAC	YPG	YPG/YAC	Y H <sub>2</sub>	YPG/(YAC*YH <sub>2</sub> )	K eq, YPG/(YAC*YH <sub>2</sub> *P)	ΔG [J/gmol]
176,85 (450)	200 (2)	0,06	0,85	13,55	0,89	17,84	7,58	-7579,35
180,85 (454)	200 (2)	0,11	0,80	7,52	0,89	10,58	4,21	-5430,3
183,85 (457)	200 (2)	0,11	0,82	7,73	0,89	10,59	4,33	-5572,69
180,85 (454)	200 (2)	0,11	0,81	7,31	0,89	10,08	4,09	-5319,77
179,85 (453)	200 (2)	0,11	0,83	7,88	0,89	10,61	4,41	-5590,19
182,85 (456)	200 (2)	0,10	0,84	8,85	0,86	12,18	5,13	-6197,74
206,85 (480)	200 (2)	0,15	0,72	4,69	0,86	7,63	2,74	-4020,2

Temperatura del reactor [C, (K)]	P <sub>TOTAL</sub> [kPa (bares)]	YAC	YPG	YPG/YAC	Y H <sub>2</sub>	YPG/(YAC*YH <sub>2</sub> )	K eq, YPG/(YAC*YH <sub>2</sub> *P)	ΔG [J/gmol]
202,85 (476)	100 (1)	0,18	0,64	3,61	0,74	7,68	4,91	-6296,26
201,85 (475)	100 (1)	0,21	0,68	3,30	0,74	6,52	4,44	-5887,31
203,85 (477)	400 (4)	0,09	0,70	7,54	0,93	11,58	2,03	-2812,42
196,85 (470)	400 (4)	0,05	0,83	15,78	0,92	20,60	4,27	-5675,43
219,85 (493)	200 (2)	0,18	0,60	3,39	0,85	6,58	1,99	-2811,27
215,85 (489)	200 (2)	0,17	0,59	3,45	0,85	6,89	2,02	-2865,41
236,85 (510)	100 (1)	0,34	0,33	0,98	0,74	4,00	1,32	-1188,67
236,85 (510)	200 (2)	0,33	0,33	1,00	0,85	3,55	0,59	2243,48
239,85 (513)	200 (2)	0,22	0,40	1,80	0,85	5,31	1,06	-250,565
241,85 (515)	200 (2)	0,21	0,34	1,63	0,85	5,61	0,96	158,9529
241,85 (512)	100 (1)	0,30	0,34	1,11	0,73	4,51	1,52	-1779,86
241,85 (515)	400 (4)	0,06	0,18	2,97	0,85	19,69	0,87	577,815
241,85 (515)	400 (4)	0,18	0,44	2,44	0,85	6,46	0,72	1427,368
240,85 (514)	400 (4)	0,08	0,36	4,43	0,92	13,55	1,21	-805,754
239,85 (513)	400 (4)	0,12	0,52	4,45	0,92	9,34	1,21	-814,523
239,85 (513)	400 (4)	0,13	0,51	3,97	0,91	8,47	1,09	-362,552
241,85 (512)	400 (4)	0,22	0,57	2,59	0,92	4,94	0,71	1478,77

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

Temperatura del reactor [°C (K)]	P <sub>TOTAL</sub> [kPa (bares)]	YAC	YPG	YPG/YAC	Y H <sub>2</sub>	YPG/(YAC*YH <sub>2</sub> )	K eq, YPG/(YAC*YH <sub>2</sub> *P)	ΔG [J/gmol]
183,85 (457)	200 (2)	0,05	0,30	6,52	0,86	25,62	3,79	-5059,54
201,85 (475)	100 (1)	0,10	0,17	1,79	0,48	21,56	3,70	-5171,55
201,85 (475)	200 (2)	0,05	0,21	3,78	0,85	21,74	2,23	-3172,27
200,85 (474)	100 (1)	0,07	0,28	3,93	0,75	18,54	5,25	-6534,36
202,85 (476)	400 (4)	0,03	0,31	11,02	0,92	39,06	2,99	-4333,03
200,85 (474)	400 (4)	0,03	0,27	8,91	0,92	35,93	2,43	-3496,03
202,85 (476)	400 (4)	0,02	0,31	12,58	0,92	44,10	3,43	-4879,46
210,85 (484)	100 (1)	0,07	0,18	2,41	0,72	19,24	3,37	-4888,07
216,85 (490)	200 (2)	0,06	0,17	2,71	0,87	18,49	1,56	-1817,34
219,85 (493)	200 (2)	0,10	0,14	1,36	0,87	11,56	0,78	993,421
220,85 (494)	200 (2)	0,07	0,20	2,84	0,87	16,25	1,64	-2022,76
217,85 (491)	200 (2)	0,06	0,21	3,29	0,87	18,02	1,89	-2607,56
220,85 (494)	200 (2)	0,06	0,18	2,94	0,84	19,18	1,74	-2272,33
242,85 (516)	200 (2)	0,18	0,16	0,91	0,84	6,72	0,54	2634,137

Temperatura del reactor [°C (K)]	P <sub>TOTAL</sub> [kPa (bares)]	YAC	YPG	YPG/YAC	Y H <sub>2</sub>	YPG/(YAC*YH <sub>2</sub> )	K eq, YPG/(YAC*YH <sub>2</sub> *P)	ΔG [J/gmol]
239,85 (513)	100 (1)	0,14	0,13	0,96	0,64	11,44	1,50	-1725,2
241,85 (515)	100 (1)	0,13	0,14	1,02	0,71	10,53	1,43	-1536,74
240,85 (514)	100 (1)	0,06	0,09	1,53	0,71	22,71	2,15	-3267,45
240,85 (514)	100 (1)	0,06	0,10	1,56	0,71	22,91	2,19	-3342,4
241,85 (512)	100 (1)	0,12	0,12	1,05	0,72	11,85	1,45	-1576,73
241,85 (515)	400 (4)	0,05	0,16	3,25	0,91	22,41	0,90	472,8089
239,85 (513)	400 (4)	0,06	0,21	3,77	0,92	19,43	1,03	-110,795
543,85 (517)	400 (4)	0,12	0,14	1,15	0,92	9,05	0,31	4975,326

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

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [kPa (bares)]	Temperatura del reactor [K]	Subproductos totales [% en peso]
220	100 (1)	493	6,29
220	100 (1)	493	15,50
238	100 (1)	511	45,29
241	100 (1)	514	42,06
240	100 (1)	513	21,31
220	200 (2)	493	4,27
220	200 (2)	493	4,98
220	200 (2)	493	5,37
221	200 (2)	494	11,36
220	200 (2)	493	18,65
221	200 (2)	494	16,46
237	200 (2)	510	22,32
236	200 (2)	509	22,01
240	200 (2)	513	29,03
220	400 (4)	493	4,54
220	400 (4)	493	1,58
240	400 (4)	513	17,59

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

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [kPa (bares)]	Caudal de hidrógeno [(dm <sup>3</sup> )/min] [(ft <sup>3</sup> )/min]	Volumen del reactor [dm <sup>3</sup> ] [(ft <sup>3</sup> )]	Tiempo de residencia [min]	Subproductos totales [% en peso]	Contenido de agua [% en peso]
220	100 (1)	9,9 (0,59)	0,8 (0,05)	0,08	6,29	18,52
220	100 (1)	13 (0,78)	0,8 (0,05)	0,06	15,5	21,96
220	200 (2)	21,4 (1,28)	0,8 (0,05)	0,04	4,27	18,93
220	200 (2)	15 (0,87)	0,8 (0,05)	0,06	4,98	13,71
220	200 (2)	15 (0,87)	0,8 (0,05)	0,06	5,37	13,30
221	200 (2)	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	11,36	20,74
220	200 (2)	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	18,65	21,01
221	200 (2)	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	16,46	23,29
220	400 (4)	17,7 (1,06)	0,8 (0,05)	0,05	4,54	17,16
220	400 (4)	13,0 (0,78)	0,8 (0,05)	0,06	1,58	15,73
238	100 (1)	2 (0,09)	0,8 (0,05)	0,56	45,29	15,72
241	100 (1)	2 (0,09)	0,8 (0,05)	0,56	42,06	14,02
240	100 (1)	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	21,31	25,70
237	200 (2)	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	22,32	24,01
236	200 (2)	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	22,01	24,09
240	200 (2)	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	29,03	26,63
240	400 (4)	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	42,86	28,78
240	400 (4)	3,0 (0,35)	0,8 (0,05)	0,14	17,59	26,51

**Tabla 35.** Efecto del contenido de agua sobre los subproductos de la reacción de glicerol a propilenglicol.

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [kPa (bares)]	Contenido de agua [% en peso]	Subproductos totales [% en peso]
220	100 (1)	18,52	6,29
220	100 (1)	21,96	15,5
240	100 (1)	25,7	21,31
220	200 (2)	18,93	4,27
220	200 (2)	13,71	4,98
220	200 (2)	13,3	5,37
221	200 (2)	20,74	11,36
220	200 (2)	21,01	18,65
221	200 (2)	23,29	16,46
237	200 (2)	24,01	22,32
236	200 (2)	24,09	22,01

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [kPa (bares)]	Contenido de agua [% en peso]	Subproductos totales [% en peso]
240	200 (2)	26,63	29,03
220	400 (4)	17,16	4,54
220	400 (4)	15,73	1,58
240	400 (4)	26,51	17,59

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

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [kPa (bares)]	Temperatura del reactor [K]	Subproductos totales [% en peso]
203	100 (1)	476	18,94
202	100 (1)	475	10,41
237	100 (1)	510	27,84
239	100 (1)	512	21,51
177	200 (2)	450	3,13
178	200 (2)	451	5,11
184	200 (2)	457	4,02
181	200 (2)	454	4,53
182	200 (2)	455	3,99
183	200 (2)	456	3,35
207	200 (2)	480	10,84
220	200 (2)	493	16,62
216	200 (2)	489	18,99
237	200 (2)	510	25,22
240	200 (2)	513	27,74
242	200 (2)	515	35,03
204	400 (4)	477	8,79
197	400 (4)	470	1,82
242	400 (4)	515	30,03
242	400 (4)	515	19,7
241	400 (4)	514	39,39
240	400 (4)	513	21,98
240	400 (4)	513	25,35
239	400 (4)	512	16,43



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

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [kPa (bares)]	Caudal de hidrógeno [l/min]	Caudal de hidrógeno [(dm <sup>3</sup> /min) ((ft <sup>3</sup> /min)]	Volumen del reactor [dm <sup>3</sup> ] (ft <sup>3</sup> )	Tiempo de residencia [min]	Subproductos totales [% en peso]
177	200 (2)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	3,13
178	200 (2)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	5,11
184	200 (2)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	4,02
181	200 (2)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	4,53
182	200 (2)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	3,99
183	200 (2)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	3,35
203	100 (1)	2,5	2 (0,1)	0,8 (0,05)	0,56	18,94
202	100 (1)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	10,41
207	200 (2)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	10,84
204	400 (4)	2,5	2 (0,1)	0,8 (0,05)	0,56	8,79
197	400 (4)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	1,82
220	200 (2)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	16,62
216	200 (2)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	18,99
239	100 (1)	2,5	2 (0,1)	0,8 (0,05)	0,56	21,51
237	100 (1)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	27,84
237	200 (2)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	25,22
240	200 (2)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	27,74
242	200 (2)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	35,03
242	400 (4)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	30,03
242	400 (4)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	19,7
241	400 (4)	5,0	3 (0,2)	0,8 (0,05)	0,28	39,39
240	400 (4)	10,0	7 (0,4)	0,8 (0,05)	0,14	21,98
240	400 (4)	10,0	7 (0,4)	0,8 (0,05)	0,14	25,35
239	400 (4)	2,5	2 (0,1)	0,8 (0,05)	0,56	16,43

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

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [kPa (bares)]	Temperatura del reactor [K]	Subproductos totales [% en peso]
202	100 (1)	475	8,12
211	100 (1)	484	12,63
241	100 (1)	514	34,39
241	100 (1)	514	38,74
201	100 (1)	474	4,48

ES 2 683 058 T3

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [kPa (bares)]	Temperatura del reactor [K]	Subproductos totales [% en peso]
240	100 (1)	513	17,74
242	100 (1)	515	29,39
239	100 (1)	512	16,08
184	200 (2)	457	2,94
202	200 (2)	475	6,11
217	200 (2)	490	13,58
220	200 (2)	493	14,83
221	200 (2)	494	12,56
218	200 (2)	491	12,27
221	200 (2)	494	14,79
243	200 (2)	516	29,96
201	400 (4)	474	5,2
203	400 (4)	476	4,04
244	400 (4)	517	41,81
203	400 (4)	476	6,63
242	400 (4)	515	11,84
240	400 (4)	513	12,77

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

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [kPa (bares)]	Caudal de hidrógeno [l/min]	Caudal de hidrógeno [(dm <sup>3</sup> )/min] [(ft <sup>3</sup> )/min]	Volumen del reactor [dm <sup>3</sup> ][(ft <sup>3</sup> )]	Tiempo de residencia [min]	Subproductos totales [% en peso]
184	200 (2)	5,0	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	2,94
202	100 (1)	2,5	2 (0,09)	0,8 (0,05)	0,56	8,12
201	100 (1)	5,0	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	4,48
202	200 (2)	5,0	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	6,11
201	400 (4)	2,5	2 (0,09)	0,8 (0,05)	0,56	5,20
203	400 (4)	2,5	2 (0,09)	0,8 (0,05)	0,56	4,04
203	400 (4)	5,0	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	6,63
211	100 (1)	2,5	2 (0,09)	0,8 (0,05)	0,56	12,63
217	200 (2)	5,0	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	13,58
220	200 (2)	5,0	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	14,83
221	200 (2)	5,0	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	12,56
218	200 (2)	5,0	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	12,27
221	200 (2)	5,0	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	14,79

Temperatura del reactor [°C]	Presión de descarga [kPa (bares)]	Caudal de hidrógeno [l/min]	Caudal de hidrógeno [(dm <sup>3</sup> )/min] [(ft <sup>3</sup> )/min]	Volumen del reactor [dm <sup>3</sup> ](ft <sup>3</sup> )	Tiempo de residencia [min]	Subproductos totales [% en peso]
241	100 (1)	2,5	2 (0,09)	0,8 (0,05)	0,56	34,39
241	100 (1)	2,5	2 (0,09)	0,8 (0,05)	0,56	38,74
240	100 (1)	5,0	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	17,74
242	100 (1)	5,0	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	29,39
239	100 (1)	10,0	5,8 (0,35)	0,8 (0,05)	0,14	16,08
243	200 (2)	5,0	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	29,96
244	400 (4)	2,5	2 (0,09)	0,8 (0,05)	0,56	41,81
242	400 (4)	5,0	3,0 (0,18)	0,8 (0,05)	0,28	11,84
240	400 (4)	10,0	5,8 (0,35)	0,8 (0,05)	0,14	12,77

#### Ejemplo 14 Catalizadores de hidrogenación eficaces

La mayoría de los experimentos que validan las realizaciones de estas invenciones se demostraron usando un catalizador de cromito de cobre. La Tabla 40 resume un estudio de catalizadores adicionales para la hidrogenación de acetol a propilenglicol.

5

**Tabla 40.** Efecto del tiempo de residencia sobre los subproductos de la reacción de acetol a propilenglicol. Las reacciones fueron a 185 °C, 1400 kPa (14 bares) de sobrepresión de hidrógeno, y el tiempo de reacción fue 4 horas.

Proveedor	Descripción	Conversión de acetol (%)	Selectividad hacia propilenglicol (%)
Grace Davison	Cobre Raney	99,07	91,72
Degussa	5 % de paladio/carbón	76,22	74,26
Sud-Chemie	Cobre-cinc <i>a</i>	91,56	87,17
Sud-Chemie	Cobre/alúmina <i>b</i>	82,67	96,91
Sud-Chemie	Cobre-Cromo <i>c</i> promovido por Ba y Mn	96,89	98,92
Sud-Chemie	Cobre-cromo <i>d</i>	98,22	93,86
Sud-Chemie	Cobre-cromo promovido por Ba <i>e</i>	74,22	95,97
Engelhard	Cobre-cromo promovido por Mn <i>f</i>	98,00	96,08
Internamente	Cobre/sílice <i>g</i>	82,67	93,67
Grace Davison	Níquel Raney	99,56	98,90
Degussa	5 % de platino/carbón	72,89	88,71
Johnson Matthey	5% de rutenio/carbón	100,00	100,00
Alfa Aesar	Níquel/sílice-alúmina	73,78	81,20
Johnson Matthey	Níquel/carbón	90,22	89,16

Composiciones nominales (% en peso):

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

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

c CuO (45), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (47), MnO<sub>2</sub> (3,5), BaO (2,7)

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

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

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

g 23 % en peso de cobre sobre soporte de sílice

#### **Ejemplo 15 Aplicabilidad a mecanismos de reacción más amplios**

5 Se ha demostrado que el proceso que se ha mostrado y descrito es eficaz para la producción de acetol y propilenglicol, pero no se limita a los mecanismos de reacción de las Figs. 2 y 3. El proceso y equipo de proceso es generalmente aplicable a una gama de reacciones que tienen mecanismos globales similares que incluyen al menos cuatro clases de dichas reacciones en el contexto de la discusión a continuación.

Se produce una primera clase de reacción catalítica en fase líquida donde un reactante (por ejemplo, glicerol) se distribuye predominantemente en una fase líquida y el reactante se convierte en al menos un primer producto (por ejemplo, acetol) que tiene un punto de ebullición al menos 20 °C inferior en temperatura que la del reactante.

10 Se produce una segunda clase de reacción catalítica en fase líquida donde el reactante reacciona en un mecanismo paralelo con el hidrógeno para formar al menos un producto alternativo (por ejemplo, propilenglicol) donde el producto alternativo tiene un punto de ebullición que es al menos 20 °C inferior en temperatura que la del reactante. La selectividad hacia la formación del (de los) producto(s) alternativo(s) de esta segunda reacción es mayor que 0,5 en presencia de hidrógeno y presiones parciales del hidrógeno superiores a 10.000 kPa (100 bares).

15 Una tercera clase de reacción continúa sustancialmente en paralelo a la primera reacción que incluye el reactante que forma una especie residual de mayor peso molecular que reduce directa o indirectamente la eficacia del catalizador que promueve la primera reacción.

Una cuarta clase de reacción que se produce cuando está presente hidrógeno que inhibe sustancialmente la formación del residuo de la tercera reacción donde la velocidad de formación de residuo se reduce al menos el 50 % con la presión parcial de hidrógeno en 5000 kPa (50 bares).

#### **20 Ejemplo 16 Método de producción de propilenglicol a partir de glicerol con etilenglicol ultra-bajo**

En otra realización de la presente divulgación, se incluye una etapa de separación entre dos etapas de reacción que dan como resultado propilenglicol con cantidad ultra-baja de etilenglicol. Se puede incluir otra etapa de separación más después de la segunda reacción, como se ilustra en la Fig. 16.

25 Con mayor detalle, una alimentación polihidroxilada 1601 se convierte en acetol y propilenglicol en este proceso. Se usa una primera alimentación de hidrógeno 1602 para una primera etapa de reacción y se usa una segunda alimentación de hidrógeno 1603 para una segunda etapa de reacción. La alimentación polihidroxilada se evapora en un evaporador 1604 para producir una alimentación al reactor libre de líquidos 1605 que contiene menos de una cantidad estequiométrica de hidrógeno. Ésta reacciona en un primer reactor de lecho relleno 1607 para producir principalmente acetol.

30 Un separador 1608 envía una corriente rica en acetol 1609 hacia adelante para reacción adicional. Los materiales gaseosos (como el hidrógeno) salen preferentemente del separador en una corriente de recirculación 1610 con una purga opcional. También se puede recircular y/o purgar agua. Se separan los componentes menos volátiles como el etilenglicol y el propilenglicol del acetol, prefiriéndose la recirculación 1611 para el propilenglicol (y cualquier glicerol) y la purga 1612 como el destino definitivo y preferido para el etilenglicol. Se conocen bien métodos conocidos en el diseño que maximizan estas recirculaciones y purgas preferidas.

35 La corriente de acetol 1609 se bombea preferentemente a una presión más alta y se mezcla con hidrógeno 1603. Aunque se prefiere una fase gaseosa, otros enfoques que incluyen la reacción en lecho percolador funcionan bien para la reacción adicional del acetol. Preferentemente, el acetol 1609 se evapora en un evaporador 1613 en presencia del hidrógeno 1603 añadido. La corriente libre de líquido 1614 preferida reacciona en un reactor 1615 en condiciones que favorecen la formación de propilenglicol con respecto a acetol. El producto de reacción rico en propilenglicol 1616 va a un segundo proceso de separación 1617 donde el hidrógeno sin reaccionar se separa en una corriente de recirculación 1619, el propilenglicol que contiene menos del 0,05 % de etilenglicol se envía 1618 como producto 1620. Se separan preferentemente agua y otros productos como corriente de subproducto 1621.

45 Una ventaja primaria de este proceso es que el etilenglicol se separa del proceso en un proceso de separación donde el etilenglicol es el componente clave pesado y el acetol es el componente clave ligero. La destilación es el medio preferido de separación. La Tabla 41 resume cómo, basándose en estos componentes clave (EG y acetol), se estiman por el método de Fenske-Underwood-Gilliland (FUG) las etapas de separación por destilación y reflujo.

5 En este proceso mejorado, se separa EG del acetol, y el acetol se hace reaccionar para formar PG con cantidades extremadamente bajas de formación de etilenglicol. Se evita la separación del etilenglicol del propilenglicol. En comparación con los procesos donde el propilenglicol se separa del etilenglicol, se necesitan columnas mucho más pequeñas - 23 etapas frente a 77 etapas y diámetros que acomodan seis veces menos flujo de vapor. El funcionamiento del evaporador es entre un tercio y un cuarto para este proceso mejorado en comparación con procesos basados en la separación de etilenglicol de propilenglicol.

**Tabla 41.** Estimaciones por FUG de las etapas (N) y reflujo (R) para la separación de etilenglicol (EG) de acetol en comparación con la separación de EG de propilenglicol (PG).

<b>Tabla P1. Estimaciones por FUG de las etapas (N) y reflujo (R) para la separación de etilenglicol (EG) de acetol en comparación con la separación de EG de propilenglicol (PG). La simulación se basa en un flujo de alimentación de 4536 kg/h con un tercio de cada uno de estos componentes en la alimentación. La separación es a 1,2 bares como se simula por el software de simulación ChemCAD. El etilenglicol se retira de los productos de cabeza a 100 ppm. Aproximadamente el 1 % de los componentes más volátiles están en las colas de etilenglicol.</b>						
<b>Pesado</b>	<b>Ligero</b>	<b>N<sup>min</sup></b>	<b>R<sup>min</sup></b>	<b>N</b>	<b>R</b>	<b>Evaporador (MJ/h)</b>
EG	PG	35	2,27	77	2,72	9,300
EG	Acetol	10	0,94	23	1,13	2,550

10 En una realización de la presente invención, se emplean las condiciones del primer reactor 1607 que favorecen la formación de acetol y las condiciones del segundo reactor 1615 que favorecen la formación de propilenglicol.

15 Las reacciones que favorecen la formación de acetol en el primer reactor 1607 son presiones más bajas y temperaturas más altas con una cantidad traza de hidrógeno. Las presiones son preferentemente entre 5 y 120 kPa (0,05 y 1,2 bares) y más preferentemente entre 10 y 30 kPa (0,1 y 0,3 bares). Temperaturas preferidas son entre 190 y 250 °C y más preferentemente entre 200 y 230 °C. La relación molar de hidrógeno con respecto a glicerol (alimentación polihidroxilada preferida) es preferentemente próxima a 0,1. El cromito de cobre es el catalizador preferido de esta conversión.

20 Las reacciones que favorecen la formación de propilenglicol a partir de acetol en el segundo reactor 1615 son presiones moderadas y temperaturas más bajas con abundante hidrógeno. Las presiones son preferentemente entre 120 y 50.000 kPa (1,2 y 500 bares) y más preferentemente entre 200 y 300 kPa (2 y 30 bares). Temperaturas preferidas son entre 140 y 220 °C y más preferentemente entre 160 y 200 °C. La relación molar de hidrógeno con respecto a glicerol (alimentación polihidroxilada preferida) está preferentemente entre 1,0 y 1000 y más preferentemente entre 1,2 y 15. El cromito de cobre es un buen catalizador para esta conversión, pero otros son buenos y tienen ventajas con respecto al cromito de cobre (tal como rutenio).

25 Una ventaja adicional de este proceso con respecto al estado de la técnica es la necesidad reducida de recircular el hidrógeno. En el estado de la técnica de la fase gaseosa se necesitan estequiometrías más altas de hidrógeno para evaporar el glicerol. En las realizaciones de la presente invención, se usan presiones más bajas para evaporar glicerol para el primer reactor. En el segundo reactor, el acetol es considerablemente más volátil que lo que sería el glicerol, y se necesita poco o nada de hidrógeno para la evaporación – se optimiza el hidrógeno para la conversión en el segundo reactor 1615 y para las consideraciones globales del proceso en gran medida independientemente de introducir los materiales en la fase gaseosa para reacción en el segundo reactor 1615.

30 Durante la conversión de glicerol en propilenglicol, es necesaria la alta selectividad-conversión para la viabilidad comercial. Los grandes progresos en lograr la alta selectividad se obtienen con catalizador y temperatura. Para la conversión de glicerol en propilenglicol, estos parámetros se pueden optimizar para lograr selectividades superiores al 80 %.

35 Estos ejemplos se refieren a la optimización de parámetros más sutiles tales como la concentración, el contenido de agua, la presión, la operación isotérmica y el tiempo de residencia para lograr selectividades superiores al 90 %. Los datos revelan que son importantes bajas concentraciones para reducir los subproductos con formación dependiente de los mecanismos de reacción de segundo orden. El agua es importante para reducir las reacciones de deshidratación y ayudar indirectamente a mantener la operación más isotérmica.

40 El petróleo es una mezcla variada de hidrocarburos con síntesis químicas respectivas que son altamente dependientes de las separaciones para conversiones relativamente no selectivas. A diferencia, muchas materias primas de biomasa tienen composiciones químicas más uniformes con oportunidades respectivas de tener conversiones más selectivas durante la síntesis química. El glicerol es un ejemplo de un producto químico que se puede aislar de aceites vegetales con alta pureza con procesamiento relativamente mínimo.

45

La reacción química de conversión del glicerol en propilenglicol (PG) se logra a través de un producto intermedio reactivo (acetol). Primero, el glicerol se deshidrata para formar acetol, y entonces este acetol se hidrogena en una etapa de reacción adicional para producir propilenglicol como se ilustra por el esquema de reacción 1701 en la Fig. 17.

- 5 En la formación del propilenglicol, pueden existir reacciones de competencia que consumen glicerol y acetol, así como posteriores reacciones que consumen propilenglicol. Para esta reacción sobre el cromito de cobre a 220 °C, la reacción de glicerol a propilenglicol logra una alta selectividad hacia propilenglicol, mientras que presenta poca selectividad hacia etilenglicol y otros subproductos desconocidos en condiciones óptimas.

- 10 En este ejemplo y hacia el objetivo de optimizar la producción de propilenglicol, se evaluó la identificación de tendencias de generación de subproductos. También se estudiaron el impacto de la temperatura, la concentración de agua y la presión de hidrógeno.

- 15 Con más detalle, el reactor de lecho relleno para producir propilenglicol a partir de glicerol por medio de reacción catalítica en fase vapor de lecho relleno incluye una zona de reacción catalítica, un evaporador de glicerol y un condensador por intercambio de calor. Se cargaron seiscientos cincuenta gramos de catalizador de cromito de cobre previamente reducido comprado de Engelhard Corporation (Elyria, Ohio) en la zona de reacción catalítica para producir propilenglicol como producto principal. El reactor tiene una longitud de 2,44 m (8 ft) con un diámetro externo de 1,9 cm (0,75) equipado con termopares. La Fig. 18 ilustra el reactor de lecho relleno 1800. Un evaporador (no mostrado) precede al reactor 1800 donde el reactivo líquido se evapora mientras se pone en contacto con el hidrógeno. Un condensador (no mostrado) después de los reactores recoge líquido para el análisis por CG. Un baño de aceite en circulación 1802 mantiene la temperatura de reacción – ya sea calentado o enfriando según sea necesario a través del aceite térmico 1804, 1806.

- 20 Se seleccionaron propilenglicol y siete subproductos desconocidos que estaban presentes a la concentración más alta para llevar a cabo el estudio donde se estudiaron las tendencias en relación con las condiciones de producción de propilenglicol y de operación de la reacción. Los siete subproductos no especificados 8.74, 8.78, 9.11, 9.15, 9.28, 9.32 y 9.405 se nombran con el tiempo de retención mostrado en el cromatograma de gases. El último resultado de laboratorio sobre la identificación de subproductos indica que el pico 9.11 se identificó como etilenglicol (EG). Los factores tenidos en cuenta en la reacción son la presión y la temperatura de operación. Las reacciones se llevaron a cabo a 100, 200 y 400 kPa (1, 2 y 4 bares) en un reactor de flujo de lecho de relleno en fase. La temperatura de reacción varía desde 180 hasta 240 °C.

- 30 Para evaluar apropiadamente estos subproductos desconocidos, se usó un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 6890 (Wilmington, DE) equipado con un detector de ionización de llama para analizar los productos finales y recoger los datos. Se usaron los datos del cromatograma y del porcentaje de área generados por el cromatógrafo de gases para preparar los gráficos usando Microsoft Excel. Se compararon subproductos desconocidos en la relación de áreas de picos del patrón interno (PI) y de propilenglicol. Todas las reacciones se realizaron en el reactor de lecho relleno en fase vapor con velocidad de alimentación de glicerol de 100 g/h y caudal de hidrógeno de 5 l/min.

La Tabla 42 resume las condiciones de reacción y conversiones de reacción con el fin de evaluar el impacto del agua y el hidrógeno sobre la calidad del producto. Calidades de producto más altas tienen relaciones más altas de productos deseados divididas por subproductos. Tanto el acetol como el propilenglicol son productos deseados. En todos los casos, contenidos de agua más altos proporcionaron relaciones mejoradas.

- 40 En la conversión de glicerol a propilenglicol sobre catalizador de cromito de cobre, los rendimientos óptimos están unidos a 200-220 °C. Muchas investigaciones previas de cromito de cobre en la presente solicitud a temperaturas más altas revelaron rendimientos muy bajos debido a la reacción en exceso. La relación de productos deseados con respecto a los subproductos en ausencia de hidrógeno revela selectividades más altas a temperaturas más bajas.

- 45 De forma interesante, a flujo de hidrógeno cero, se forma propilenglicol. Se cree que el acetol elimina hidrógeno del glicerol para producir propilenglicol. Esto también explicaría (en parte) los mayores subproductos con respecto a las reacciones cuando está presente hidrógeno.

- 50 Una anomalía en el conjunto de datos es la comparación de relaciones de producto al 75 % de glicerol a 2-3 l/m de hidrógeno. En este caso, la relación de subproductos de productos deseados parece ser mejor a 260 °C (relación de 3,4) que a 230 °C. Esta anomalía se puede explicar en parte por la desviación experimental, especialmente con respecto al flujo de hidrógeno - el medidor de flujo de hidrógeno no era simplemente muy preciso a estos bajos flujos de hidrógeno (por tanto, se informó como un intervalo de 2-3 l/min en vez de un único valor). Además, a estas condiciones, la cantidad de subproductos es bastante alta. También se acumula error cuando se intenta integrar decenas de pequeños picos de subproducto. Las condiciones con estas grandes cantidades de formación de subproductos (relaciones inferiores a 10) pueden no ser de interés comercial.

- 55

Tabla 42 Impacto del agua sobre la reacción

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

Las reacciones incluyen el flujo en fase gaseosa a través de un reactor de 1,3 cm (0,5 pulgadas) de DI cargado con aproximadamente 85 g de catalizador de cromito de cobre con velocidades de alimentación de glicerol (o acetol) de aproximadamente 200 g/h. Las abreviaturas incluyen Glic., H2, PG y EG para glicerol, hidrógeno, propilenglicol y etilenglicol. El porcentaje de glicerol es el porcentaje de glicerol en la alimentación líquida siendo el resto agua, excepto cuando la alimentación era una mezcla de acetol y agua.

La Fig. 19 ilustra fácilmente cómo el agua mejora la selectividad. Los caudales de hidrógeno más altos también mejoran la selectividad hacia el producto. A concentraciones de alimentación de glicerol más bajas, el impacto del flujo de hidrógeno es menor. Se cree que esto es debido a la sensibilidad del subproducto a la temperatura de reacción. A temperaturas más altas se forman más subproductos. El proceso de hidrogenólisis es altamente exotérmico, y así el calor sensible de tanto el hidrógeno como el agua reducirá los aumentos de temperatura exotérmica. A medida que está presente más agua en la alimentación, menos importante se vuelve el fin secundario del hidrógeno como moderador del calor.

También se sabe que muchos de los subproductos son de naturaleza oligomérica. La reacción de formación de oligómeros es de segundo orden, y entonces, la dilución con agua tiende a reducir su formación. Se cree que la dilución con agua y la capacidad térmica contribuyen a la formación reducida de subproductos.

Un tercer mecanismo para los beneficios del agua está relacionado con su capacidad para inhibir las reacciones de deshidratación cuando tales reacciones de deshidratación están limitadas por el equilibrio. En el caso de formación de acetol, la reacción de deshidratación no está limitada por el equilibrio, y así el agua no afecta adversamente la deshidratación del glicerol. Sin embargo, la formación de algunos subproductos puede estar limitada por el equilibrio y el agua podría inhibir su formación. No es posible la prueba más definitiva de este tercer mecanismo usando estos datos debido a otros impactos del agua y la falta de conocimiento en la mayoría de los subproductos.

Las reacciones con acetol en vez de glicerol como alimentación (véase la Tabla 43) añaden perspectiva adicional al mecanismo de formación de subproductos. Incluso a altos caudales de hidrógeno, cuando se usa acetol como alimentación, aumenta la generación de subproductos.

La principal diferencia entre las series de las Tablas 42 y 43 a caudales de hidrógeno de 5 l/min es que el acetol está presente a mayores concentraciones durante un tiempo más largo cuando se usa como alimentación. Esto respalda la conclusión de que los subproductos se forman principalmente a partir del sustrato de acetol. Cuando más alta sea la concentración promedio de acetol presente, más subproductos se formarán.

- 5 Las dos condiciones que dan como resultado la concentración promedio más alta de acetol durante la reacción son cuando el acetol se usa como la alimentación (Tabla 43) y cuando está no presente hidrógeno (el último conjunto de datos en la Tabla 42). Ambos de estos conjuntos experimentales produjeron la relación más baja de productos deseados a subproductos. El acetol es más reactivo, y así, estando presente más tiempo (en comparación con la forma de glicerol) da como resultado más formación de subproductos.
- 10 Los datos de la Tabla 43 también revelan la ausencia de formación de etilenglicol cuando el acetol se usa como alimentación. Esto indica que el etilenglicol se produce directamente a partir de la reacción con glicerol a diferencia de la reacción con acetol o propilenglicol.

**Tabla 43.** Reacciones en condiciones similares a las de la Tabla 42, excepto con acetol como alimentación del reactor en vez de glicerol.

Glic.	T en °C	H2 (l/min)	Área del pico (divida entre 1000.000)				
			Acetol	PG	EG	Subproductos totales	Relaciones
Propilenglicol a partir de acetol. *Indica el porcentaje de acetol en la alimentación de agua.							
100 %*	230	5	1399	2082	0	913	3,8
75 %*	230	5	1209	1554	0	581	4,8
50 %*	230	5	905	1276	0	365	6,0
25 %*	230	5	966	1305	0	322	7,0

- 15 Las tendencias en la producción de etilenglicol también son evidentes en la Tabla 42. Estas tendencias se ejemplifican mejor por la representación de la Figura 20 de etilenglicol frente a los productos deseados. A caudales de hidrógeno más altos, se producen mayores cantidades relativas de etilenglicol. Esto esclarece además que es probable que el etilenglicol se produzca a partir de una reacción de hidrocraqueo con glicerol. Aunque el hidrógeno tiene un impacto mínimo sobre la velocidad de deshidratación del glicerol a acetol, presiones más altas del hidrógeno aumentarían específicamente la velocidad de hidrocraqueo del glicerol.

- 20 A las condiciones de estas reacciones (100 kPa o 1 bar), la cantidad de etilenglicol que se produce es basta baja (inferior al 1 %). A presiones parciales del hidrógeno más altas, otros han informado de etilenglicol con rendimientos del 10 % o más altos. Una observación general basada en los datos más allá de los presentes en este artículo sugiere que para reacciones en fase gaseosa existen ventajas limitadas del funcionamiento a presiones superiores a aproximadamente 2000 kPa (20 bares) debido a la elevada generación de etilenglicol.

- 25 Los datos en la Tabla 42 indican que se forma más etilenglicol a temperaturas más bajas que a temperaturas más altas. En algunas condiciones, el etilenglicol estuvo por debajo de los límites de detección. Aunque están disponibles datos adecuados para explicar esta tendencia, es posible que a temperaturas más altas se forme etilenglicol y continúe reaccionando rápidamente a otros productos que incluyen componentes que son considerablemente más volátiles que el etilenglicol.

### Reacción de glicerol a propilenglicol

- 30 La Figura 21 presenta el efecto de la temperatura sobre la producción de propilenglicol a partir de glicerol a diferentes presiones. Los resultados indican que a medida que disminuye la temperatura de reacción desde 240 hasta 220 °C, existe un aumento en la producción de propilenglicol. Por tanto, se produjo más propilenglicol a presiones más altas del sistema.

- 35 Se observó que el subproducto 9.11 (etilenglicol) (véanse las Figuras 22 y 23) es el único subproducto estudiado que sigue la tendencia de producción de propilenglicol – la formación de etilenglicol aumenta al disminuir la temperatura y aumentar la producción de propilenglicol. A medida que aumenta la temperatura de reacción, existe una disminución en la formación de etilenglicol, y se produce más etilenglicol a presiones más altas.

40 Se debe observar que diferentes ejes x en las Figuras 20 y 23 ilustran diferentes tendencias. Presiones más altas del hidrógeno favorecen la formación de etilenglicol en comparación con la suma de acetol y propilenglicol. Estas mismas presiones más altas desplazan el equilibrio del acetol hacia propilenglicol, y así durante un intervalo de temperatura moderado se favorece la formación de propilenglicol con respecto al etilenglicol.



5 Para la producción comercial, se puede recircular acetol hasta la extinción que se debe considerar cuando se identifican condiciones de proceso óptimas. Por tanto, a presiones del hidrógeno por encima de aproximadamente 2000 kPa (20 bares), esencialmente todo el acetol se desplazará hacia el propilenglicol (a 220 °C), y así, a presiones superiores a aproximadamente 2000 kPa (20 bares) se favorecerá la formación de etilenglicol con respecto a la formación de propilenglicol.

#### Reacción de acetol a propilenglicol

10 Se presenta en la Figura 24 el efecto de la temperatura (180 a 240 °C) sobre la conversión de acetol en propilenglicol a tres presiones diferentes (100, 200 y 400 kPa (1, 2, y 4 bares)). Esta figura indica que se produce más propilenglicol a temperaturas de reacción más bajas, y este comportamiento es evidente en cada uno de los tres niveles de presión. También se observó que se produce más propilenglicol a presiones más altas. En la reacción de acetol a propilenglicol, se produce más propilenglicol a temperaturas más bajas y presiones más altas. El resultado de esta reacción es similar a la reacción de glicerol a propilenglicol como se presenta en la Figura 21.

15 La Figura 25 reafirma que a temperaturas más bajas se forma más etilenglicol. En este caso, la reacción es con sustrato de acetol. El impacto de las presiones más altas que favorecen más formación de etilenglicol es más pronunciado en éstas que para la Figura 22.

Basándose en los experimentos anteriores, los principales factores que afectan los subproductos incluyen, pero no se limitan a: Elección de catalizador, temperatura de operación, tiempo de residencia, una presión de hidrógeno demasiado baja (eliminación), una presión de hidrógeno demasiado alta (hidrocraqueo), agua (para la deshidratación, controla la temperatura), concentración (reduce mecanismos de 2º orden).

20 En conclusión, para las reacciones de glicerol a propilenglicol y acetol a propilenglicol, a temperaturas más altas la formación de subproductos tiene una notable dependencia de la presión del sistema, a diferencia, a temperaturas más bajas es menos la dependencia de la formación de subproductos sobre la presión. El etilenglicol es el único subproducto que sigue la tendencia de la producción de propilenglicol, y es probable que se produzca directamente a partir de glicerol.

25 Para la reacción global de producción de propilenglicol a partir de glicerol, el funcionamiento a temperatura más baja y presión más alta da como resultado un mayor rendimiento en propilenglicol debido al equilibrio de reacción de la segunda etapa de reacción (véase el Capítulo 8). Los perfiles de concentración de los subproductos sugieren que las condiciones de funcionamiento preferidas para convertir glicerol en propilenglicol con alta selectividades son temperaturas más bajas y presiones más altas.

30 El proceso incluye el uso en configuraciones de reactor apropiadas, tales como el equipo de proceso tratado anteriormente.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso de conversión de glicerol en acetol con alta selectividad, que comprende las etapas de:
  - (a) poner en contacto un material que contiene glicerol con un catalizador que puede hidrogenar glicerol, con el fin de formar una mezcla de reacción;
  - 5 (b) hacer reaccionar la mezcla de reacción en una primera condición para que la reacción deshidrate el glicerol con formación resultante de acetol como el principal componente de un primer producto de reacción, siendo dicha primera condición en favor de la formación de acetol y que incluye una temperatura dentro de un intervalo desde 150 °C hasta 250 °C y una presión dentro de un intervalo desde 2 hasta 30 kPa (0,02 bares hasta 0,3 bares) en el que una relación molar de hidrógeno con respecto a glicerol está en un intervalo desde 0,1 hasta menos de 1;
  - 10 (c) separar el acetol formado en la etapa (b) de otros componentes en el primer producto de reacción;
  - (d) hacer reaccionar el acetol separado de la etapa (c) en una segunda condición de reacción para formar propilenglicol como segundo producto de reacción
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que más del 50 % (p/p), especialmente más del 80 % (p/p) del segundo producto de reacción es propilenglicol.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la primera condición incluye una temperatura dentro de un intervalo desde 190 °C hasta 250 °C, especialmente desde 200 °C hasta 230 °C
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que la segunda condición incluye una temperatura dentro de un intervalo desde 140 °C hasta 220 °C, especialmente desde 160 °C hasta 200 °C.
- 20 5. El proceso de la reivindicación 1, en el que la segunda condición incluye una presión dentro de un intervalo desde 120 hasta 5000 kPa (1,2 bares hasta 500 bares), especialmente dentro de un intervalo desde 200 hasta 3000 kPa (2 bares hasta 30 bares).
6. El proceso de la reivindicación 1, en el que la relación molar de hidrógeno con respecto a glicerol en la segunda condición de reacción es entre 1 y 1000, especialmente entre 1,2 y 15.
- 25 7. El proceso de la reivindicación 1, en el que el acetol se separa sustancialmente de al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol y propilenglicol en la etapa (c).
8. El proceso de la reivindicación 1, en el que el acetol que se somete a la reacción de la etapa (d) está sustancialmente libre de etilenglicol.
- 30 9. El proceso de la reivindicación 1, en el que al menos el 70 % en peso o al menos el 90 % en peso de etilenglicol presente en el primer producto de reacción se retira del acetol.
10. El proceso de la reivindicación 1, en el que el acetol se separa sustancialmente del hidrógeno y del agua en la etapa (c), especialmente en el que se recirculan el hidrógeno y el agua separados.
11. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además una etapa (e) en la que el segundo producto de reacción se separa de los otros componentes presentes en el segundo producto de reacción.
- 35 12. El proceso de la reivindicación 1, en el que el acetol se separa sustancialmente del etilenglicol en la etapa (c).

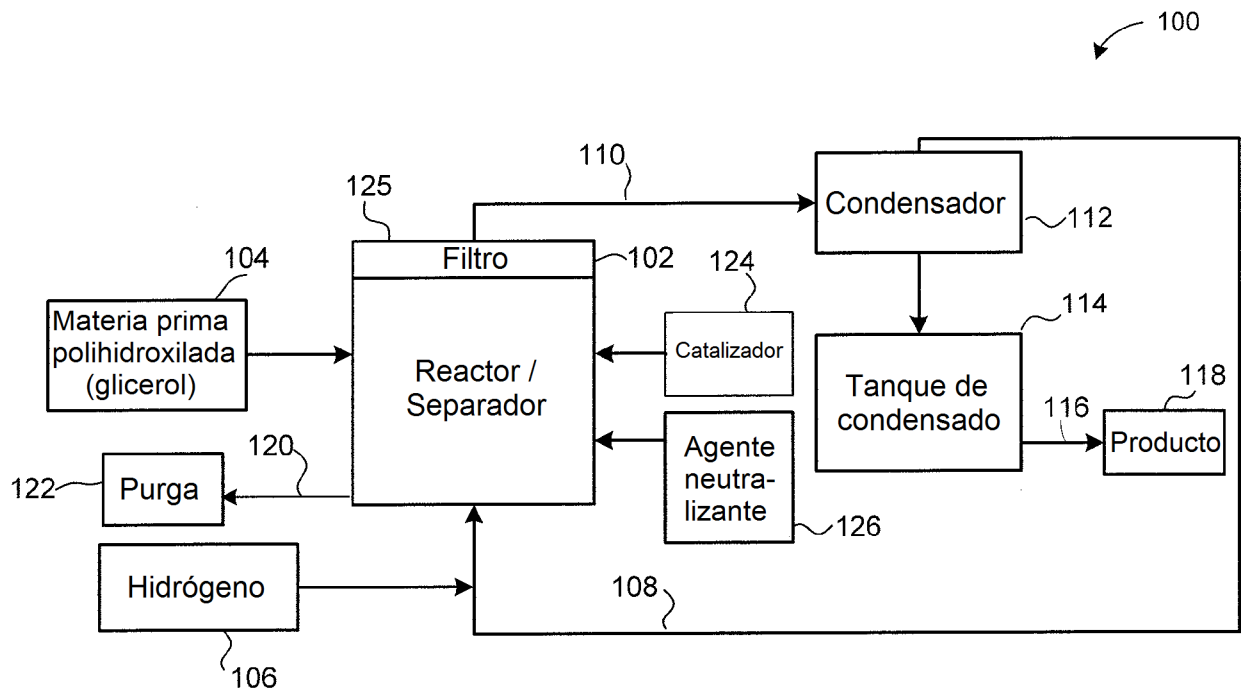


FIG. 1

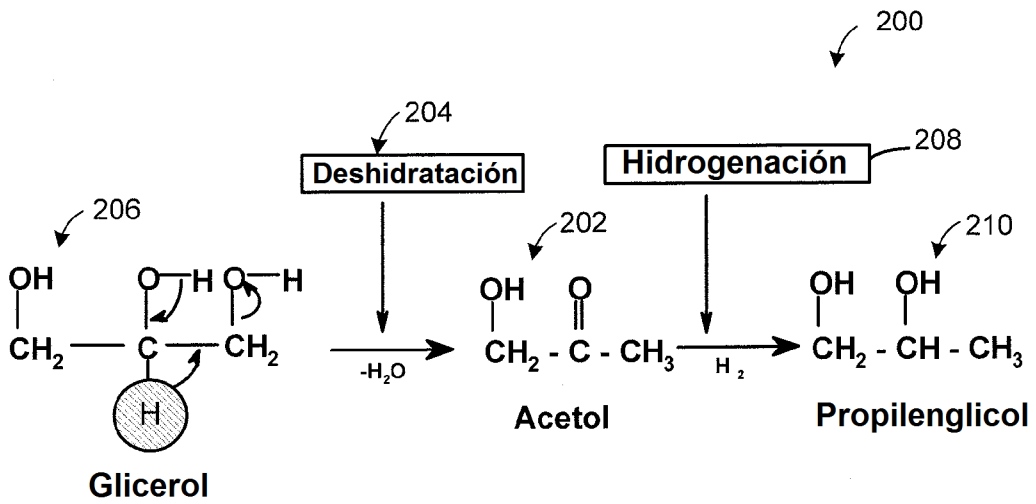


FIG. 2

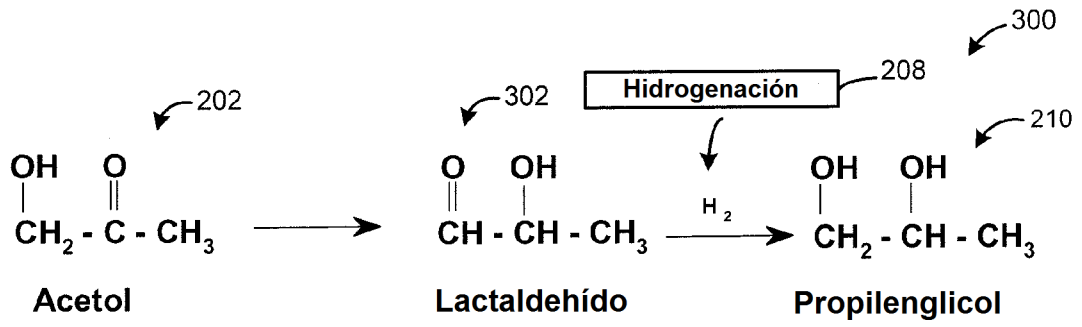


FIG. 3

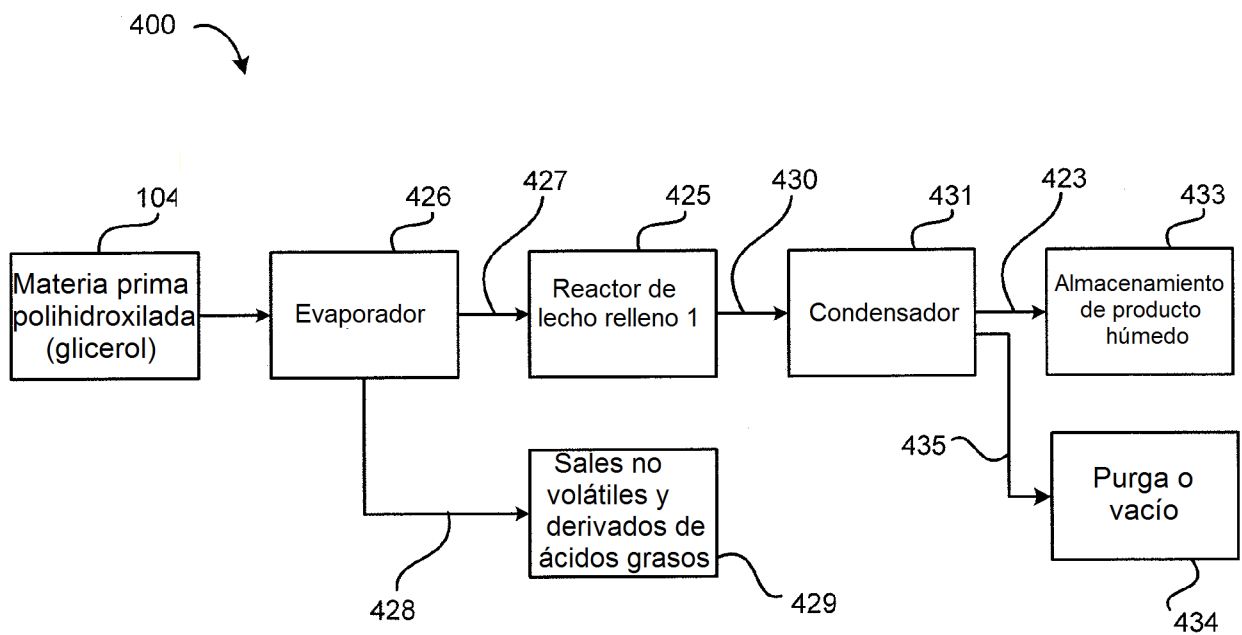


FIG. 4

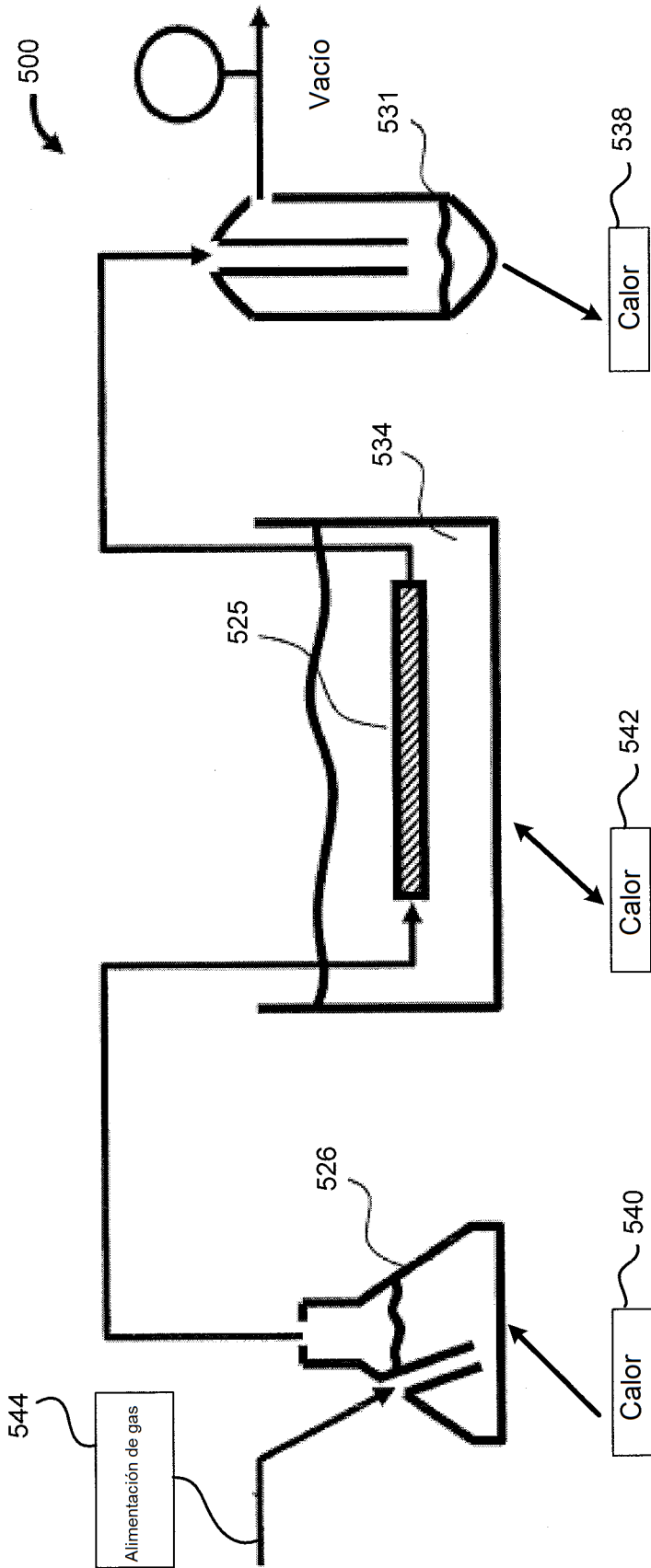


FIG. 5

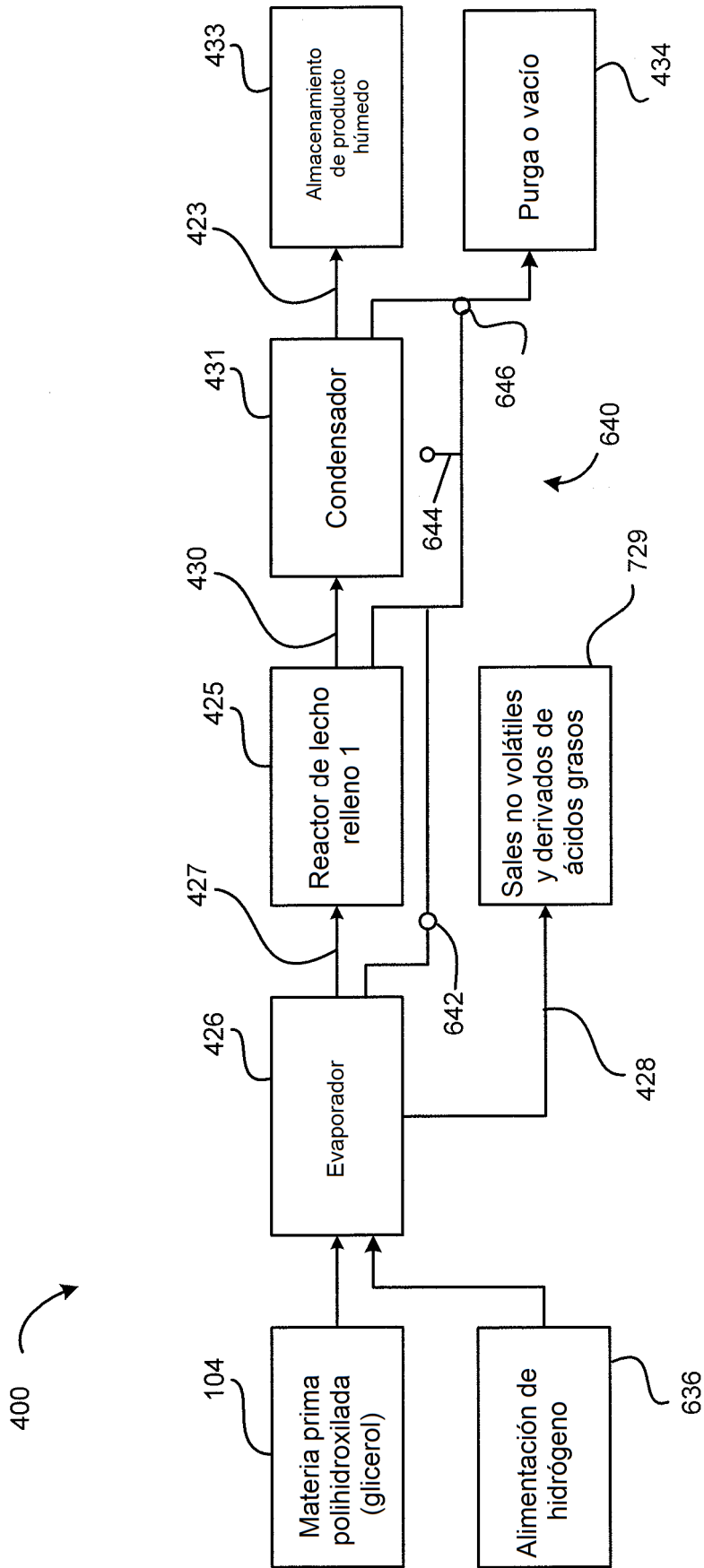


FIG. 6

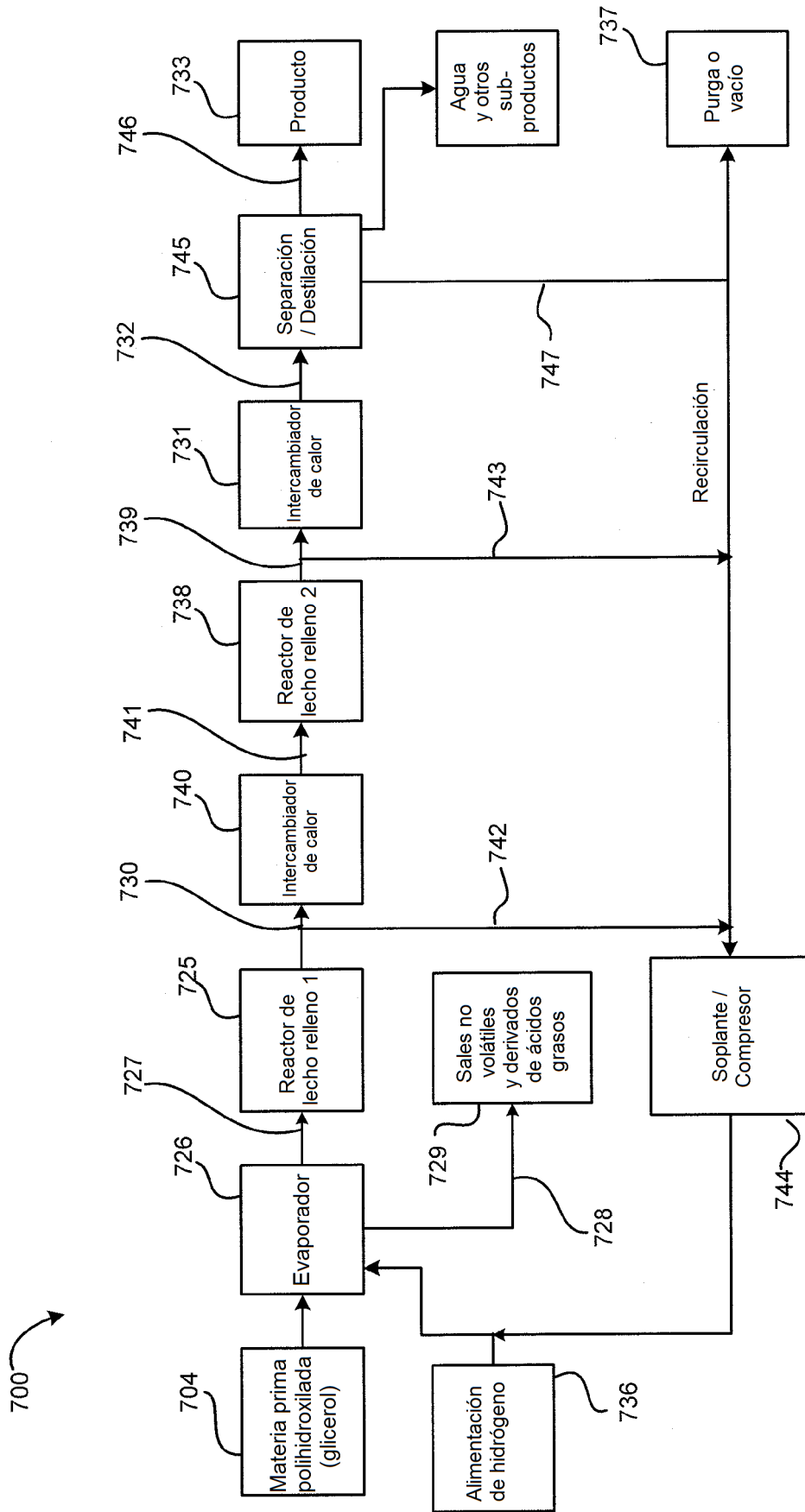


FIG. 7

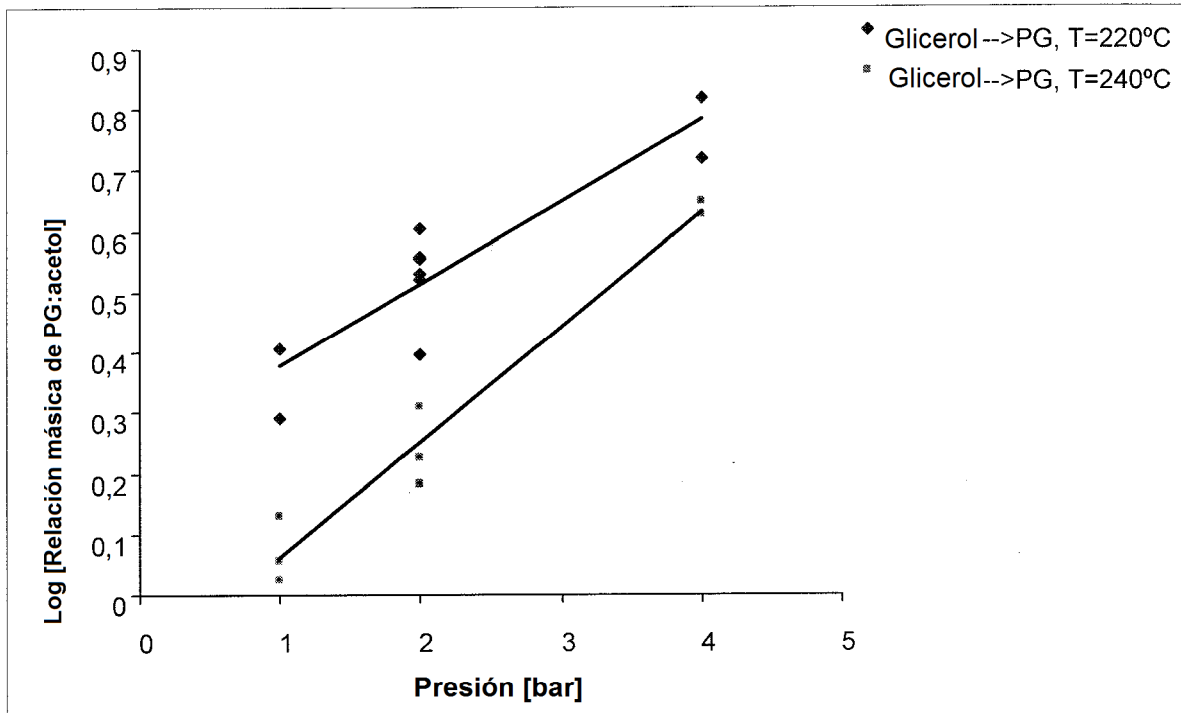


FIG. 8

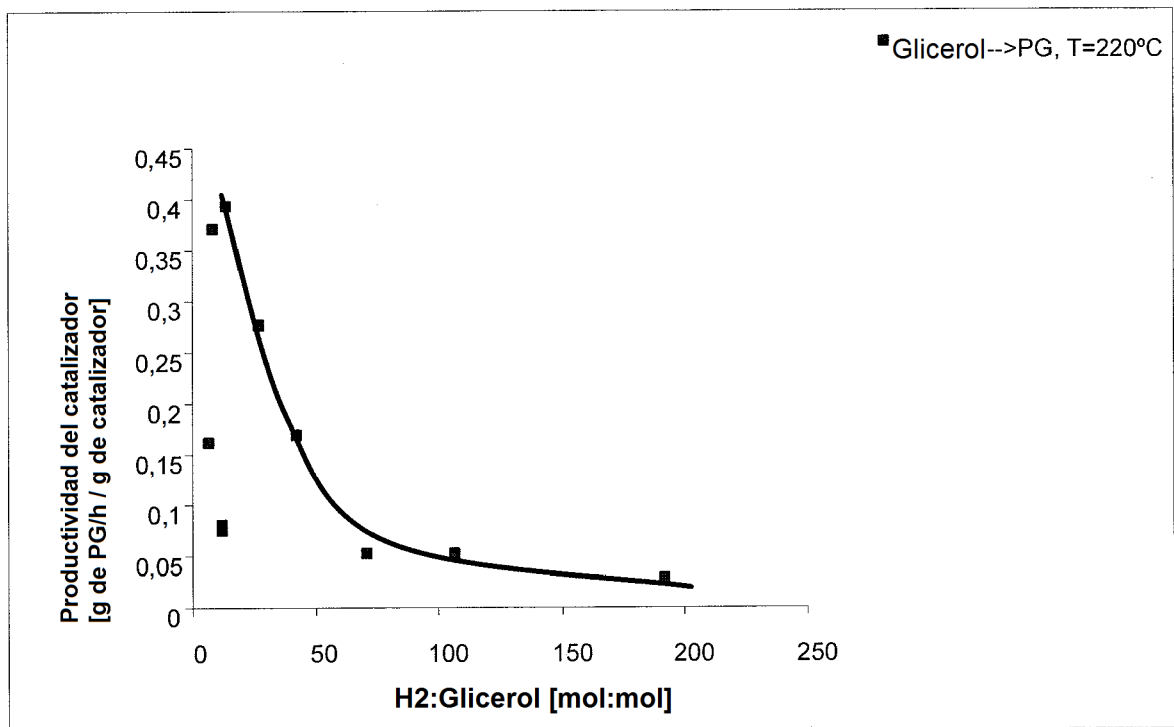


FIG. 9



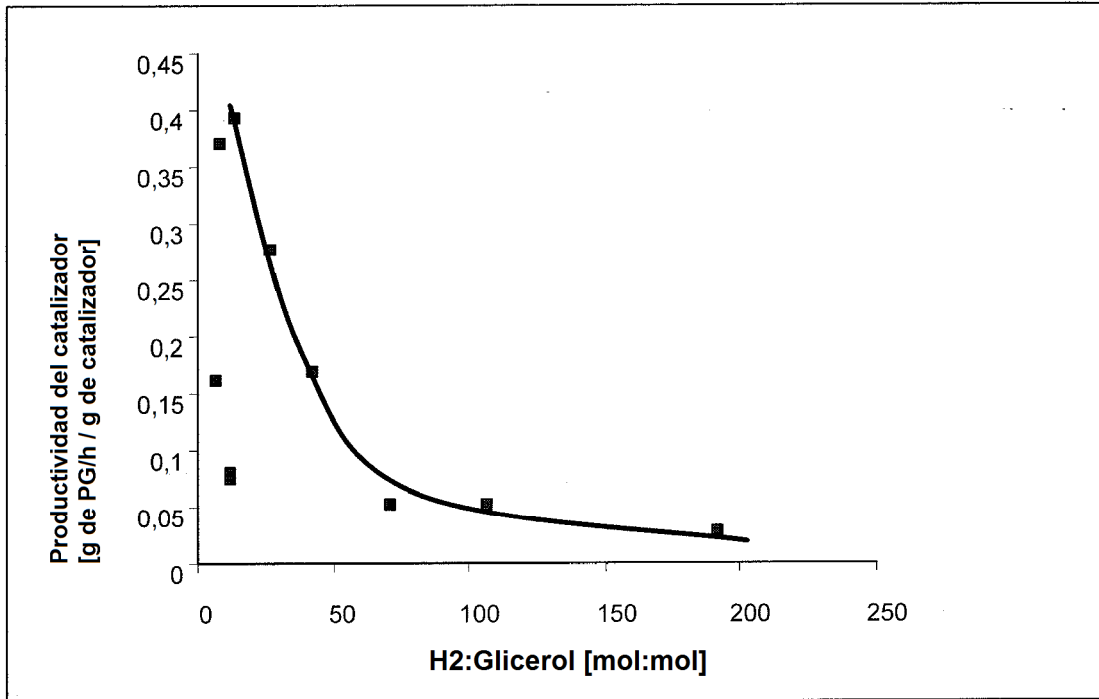
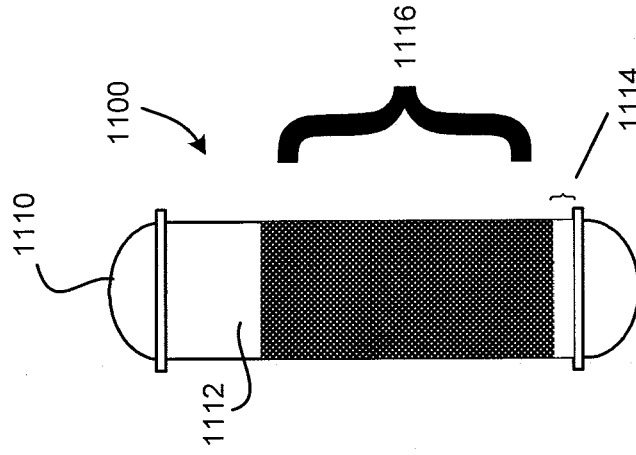
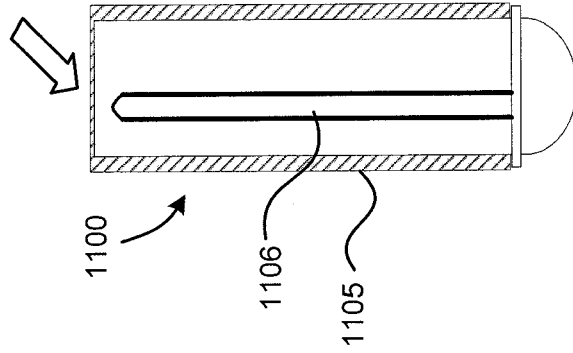
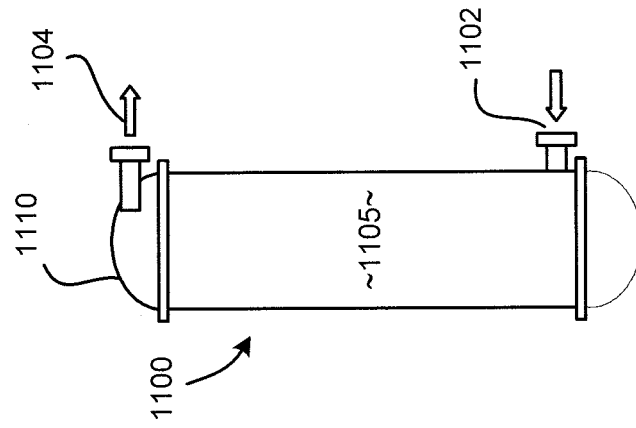


FIG. 10



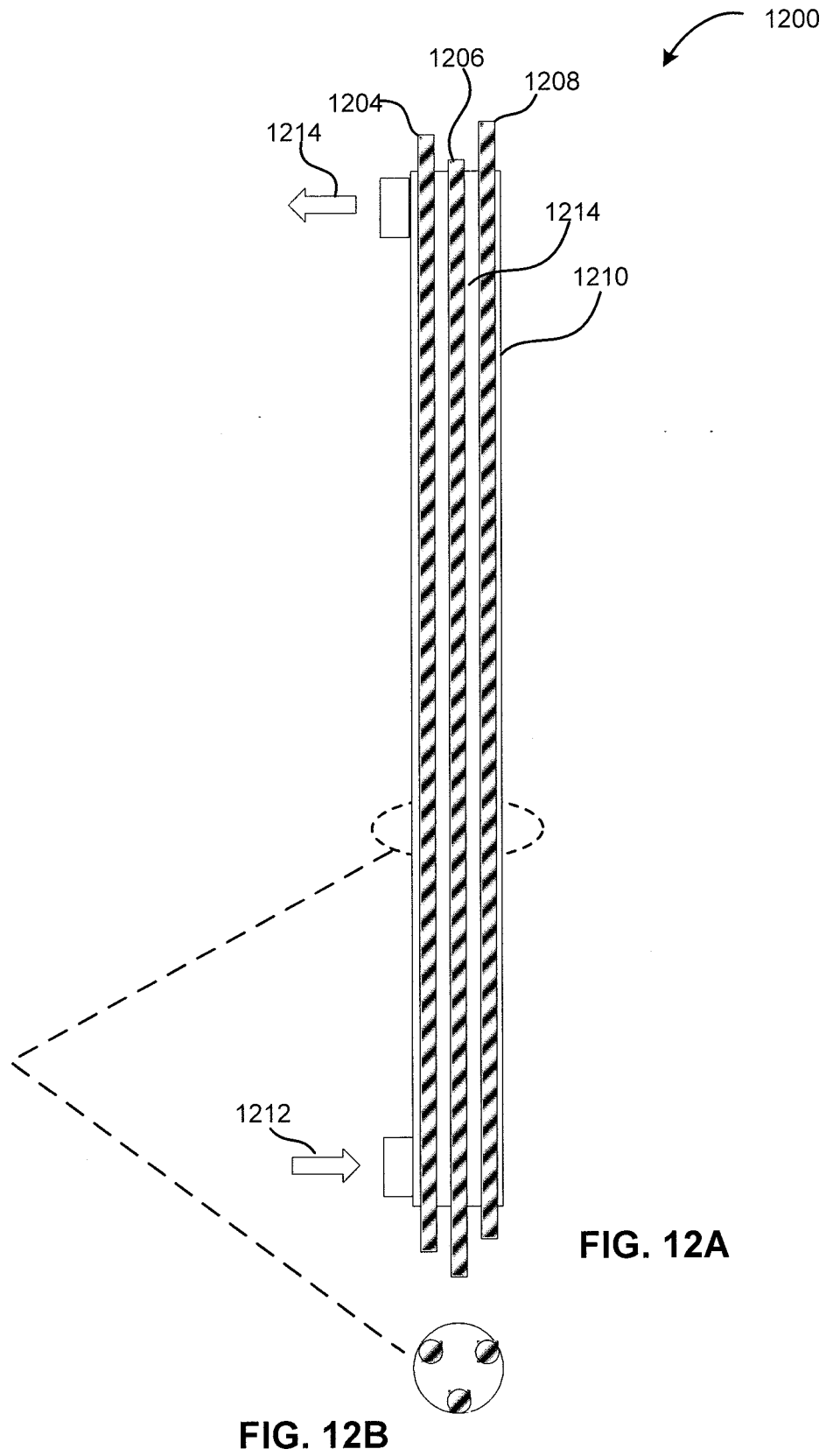


FIG. 12A

FIG. 12B

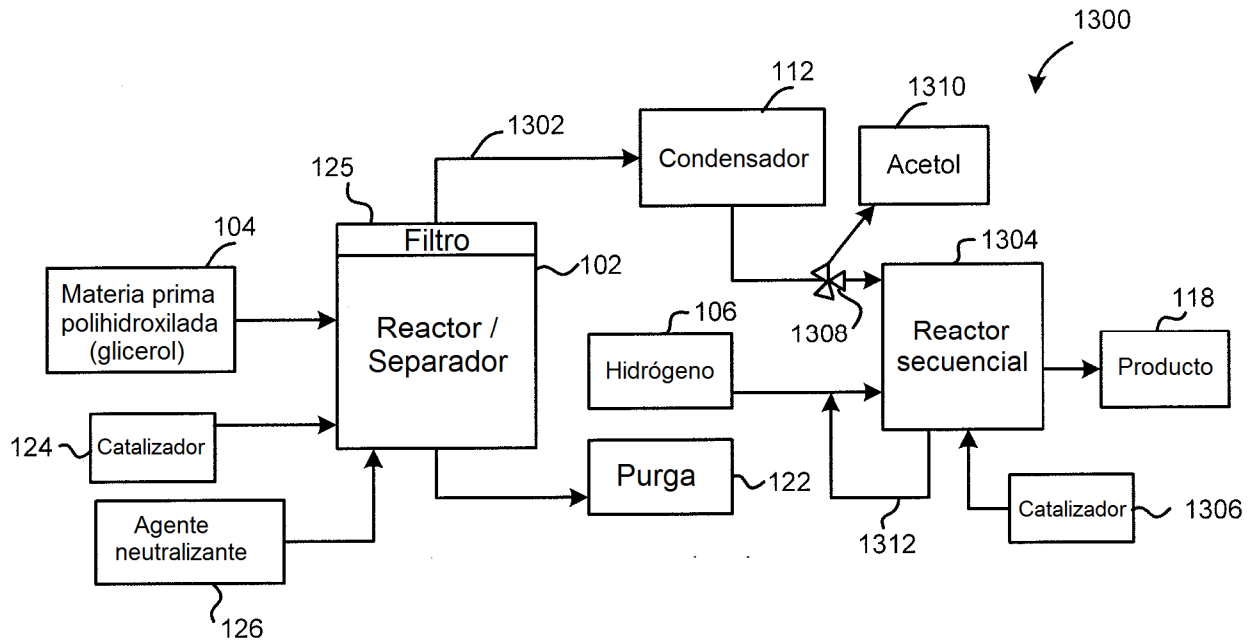


FIG. 13

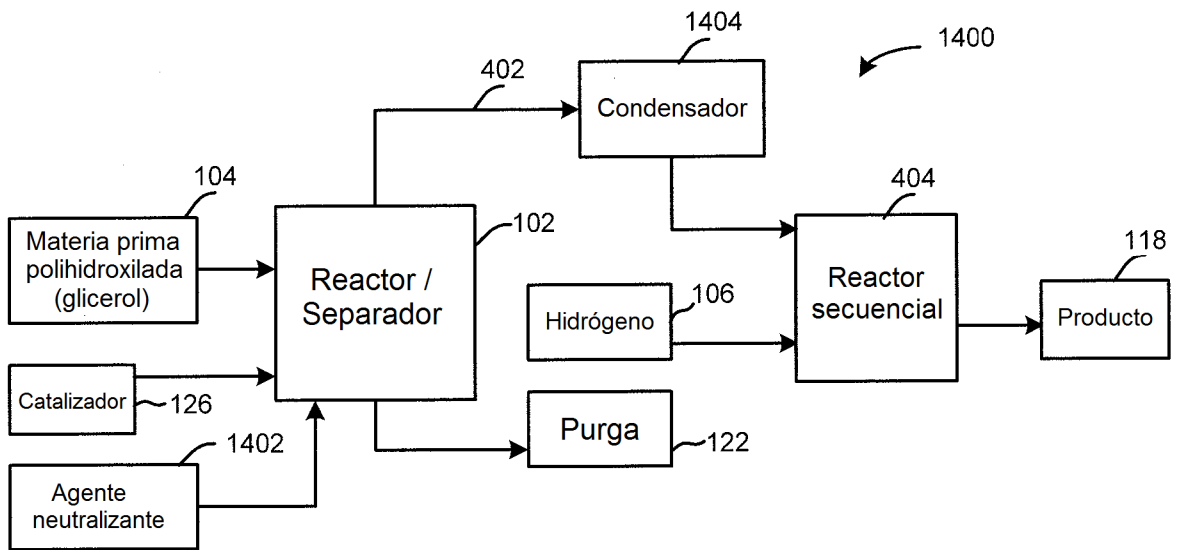


FIG. 14

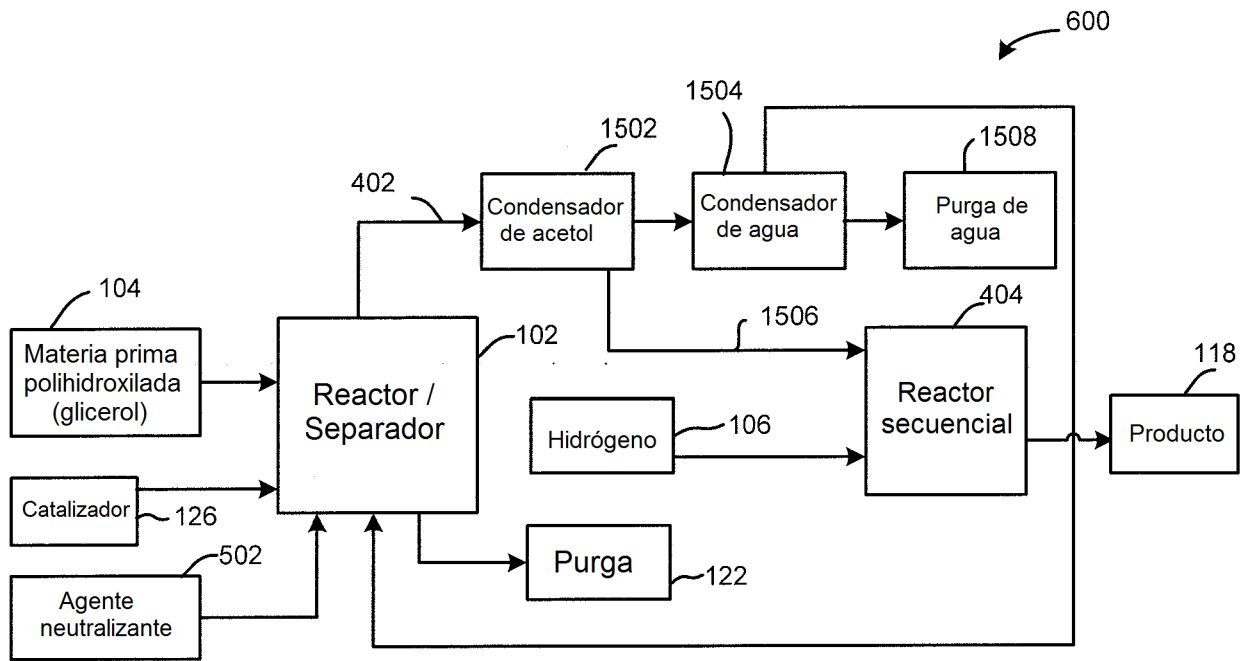


FIG. 15

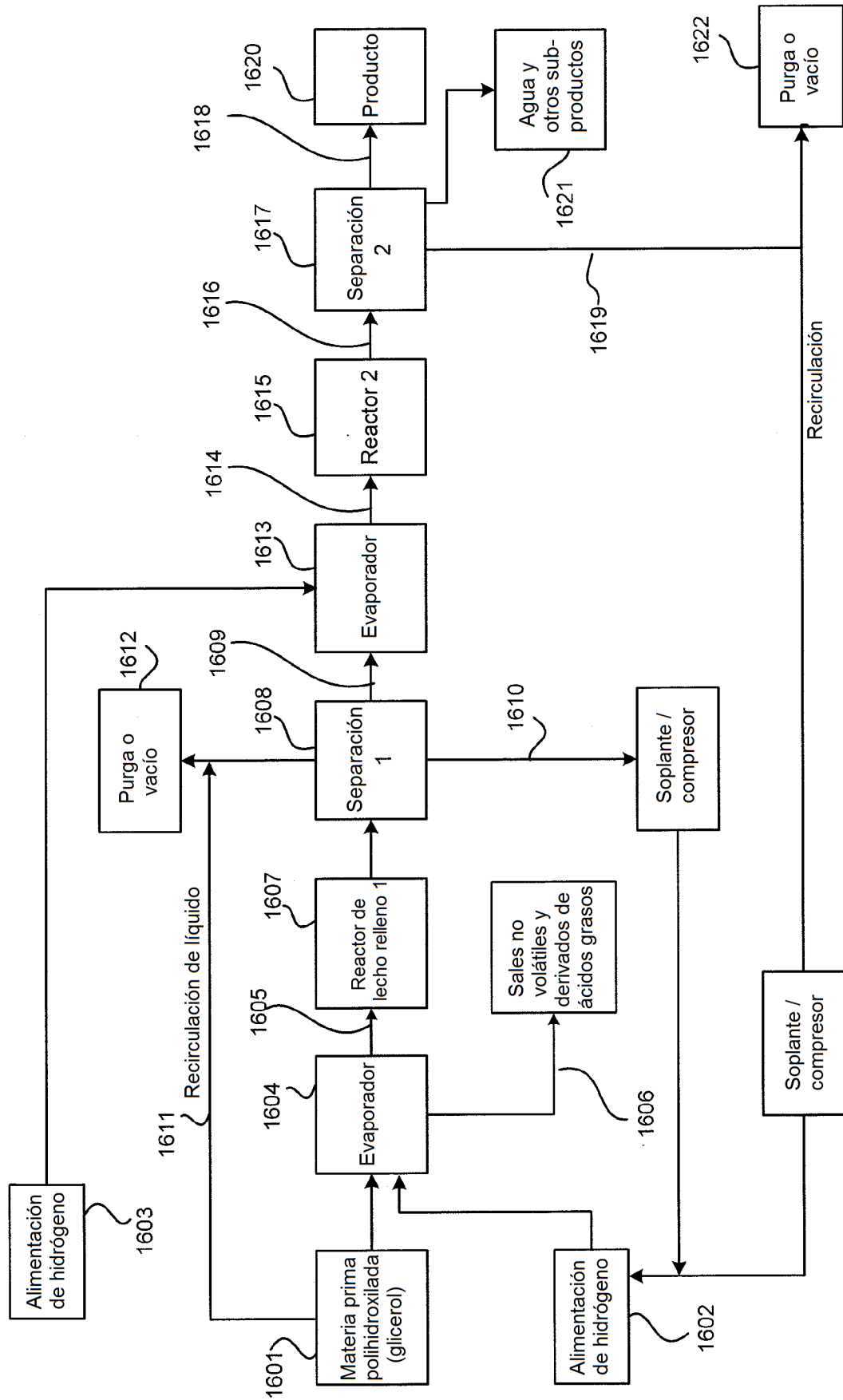
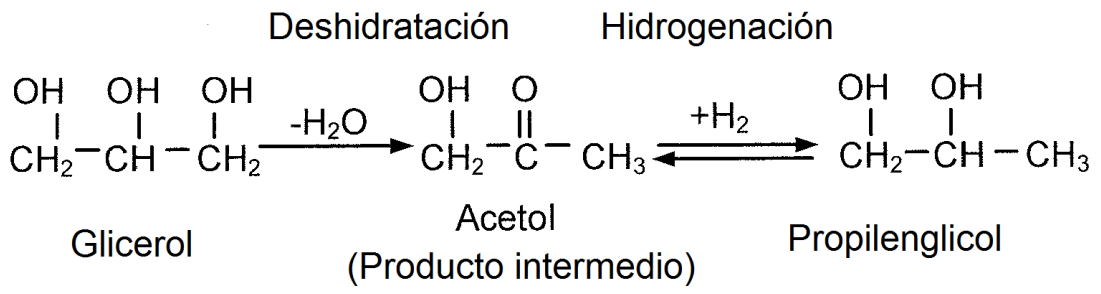
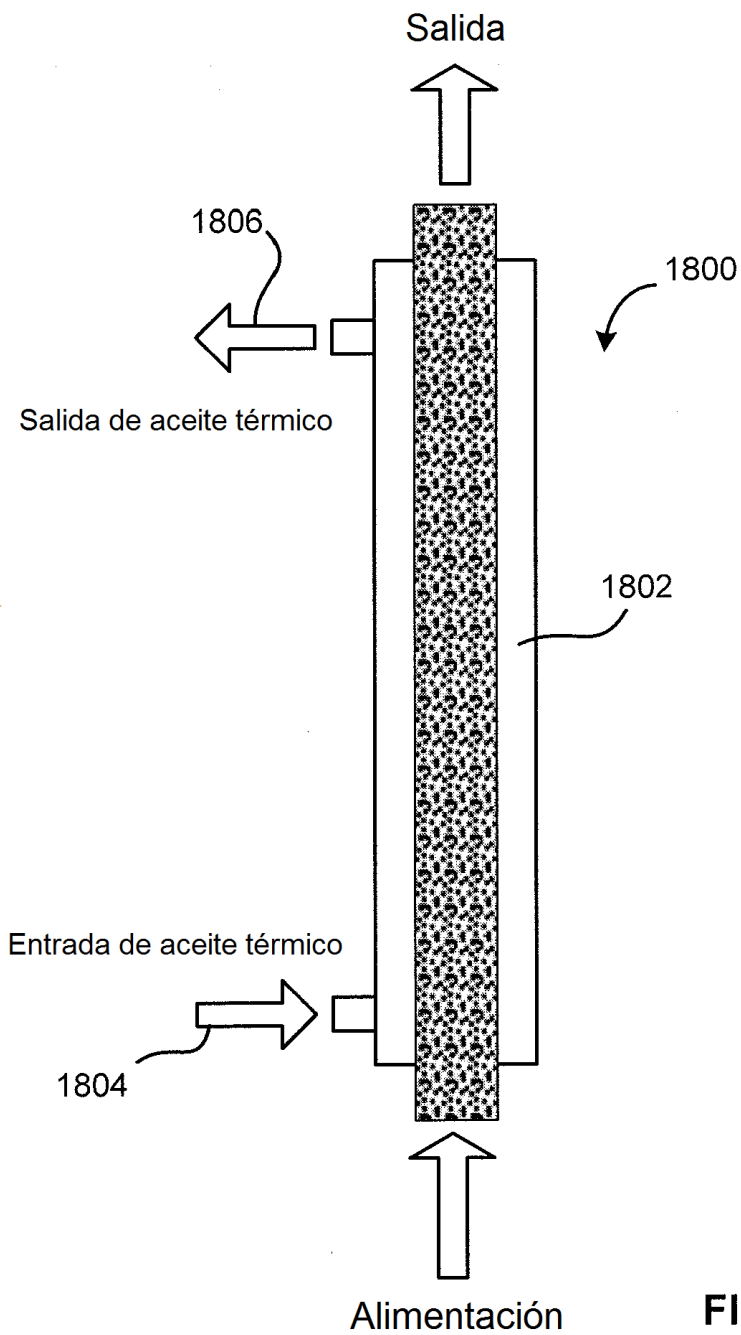


FIG. 16



**FIG. 17**



**FIG. 18**

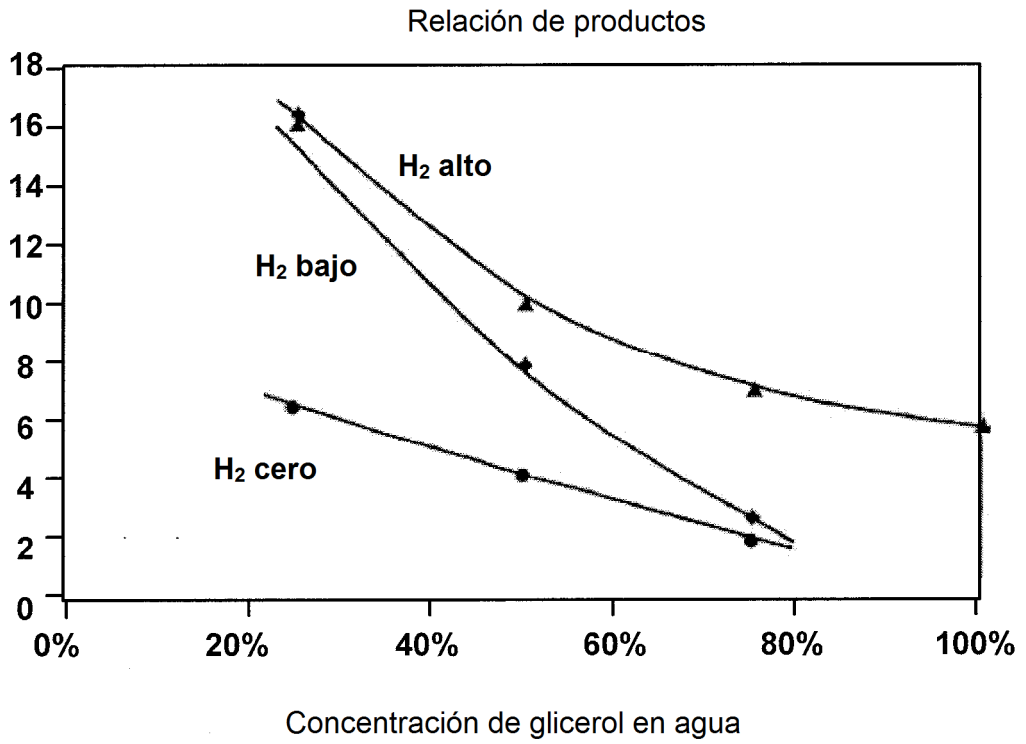


FIG. 19

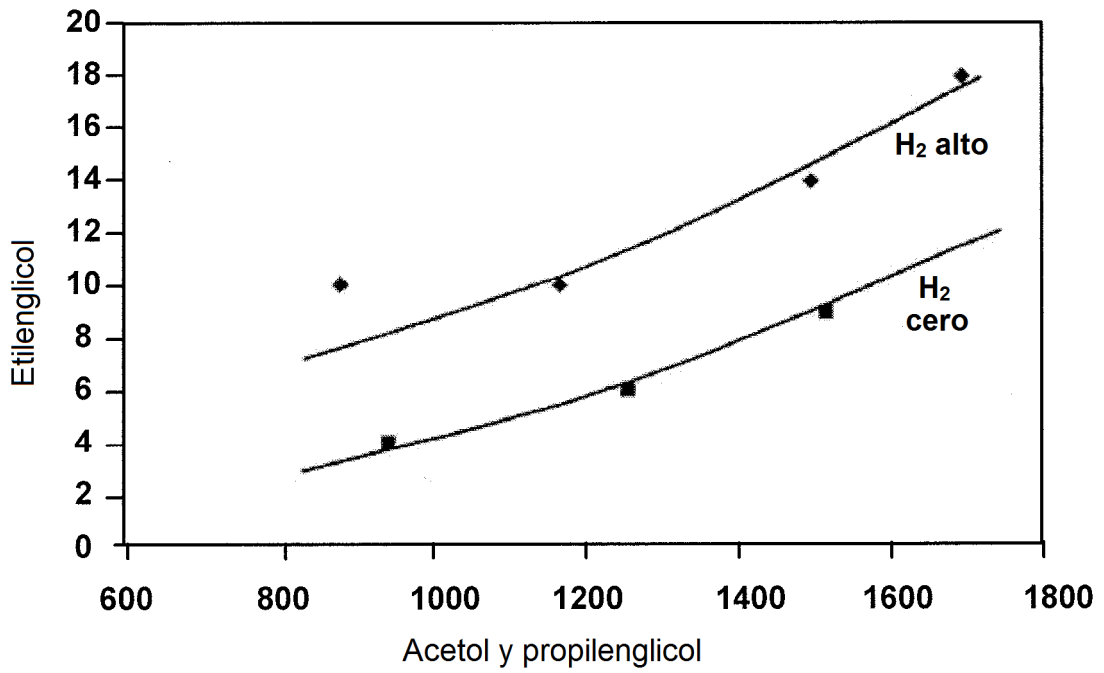


FIG. 20



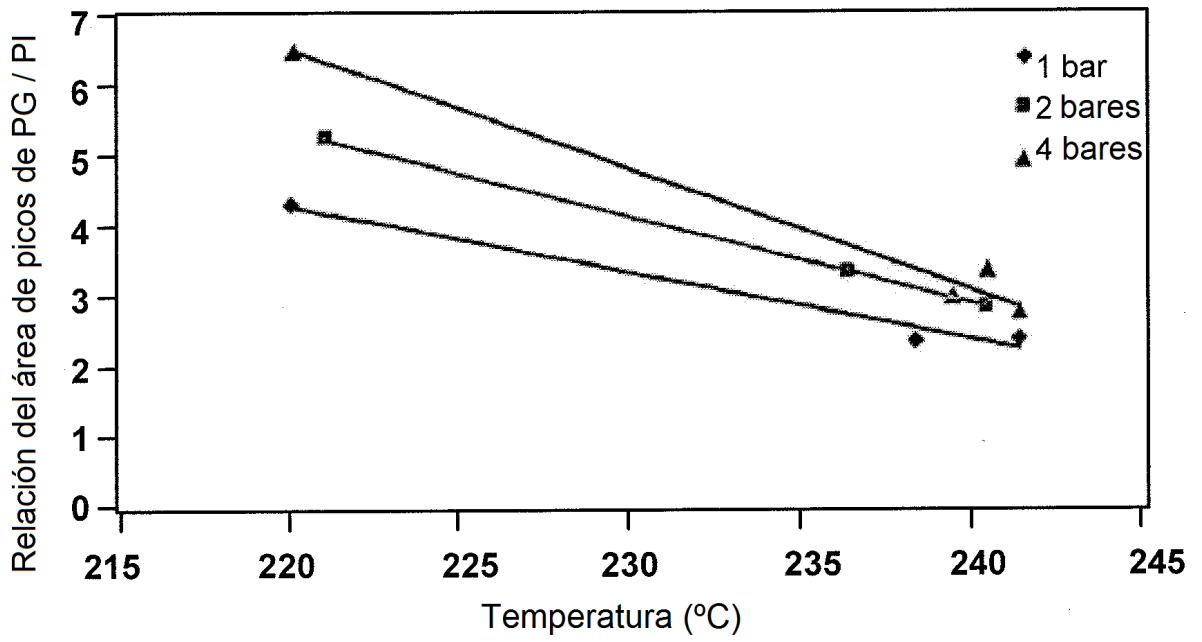


FIG. 21

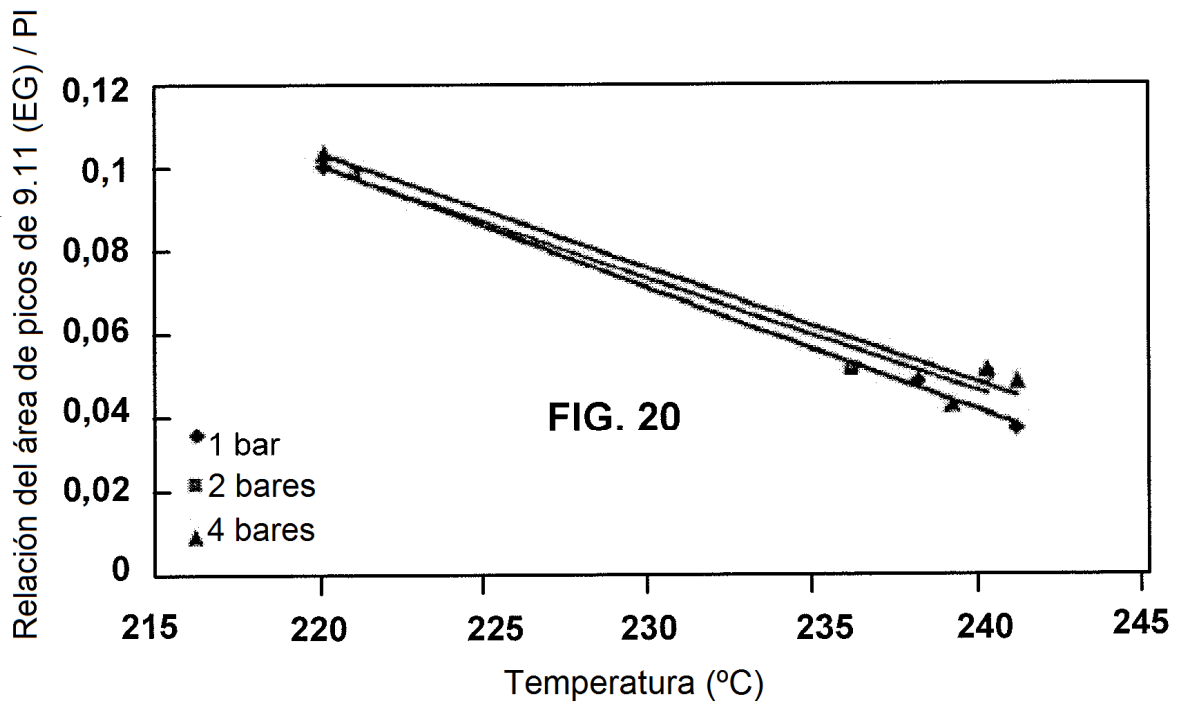


FIG. 20

FIG. 22

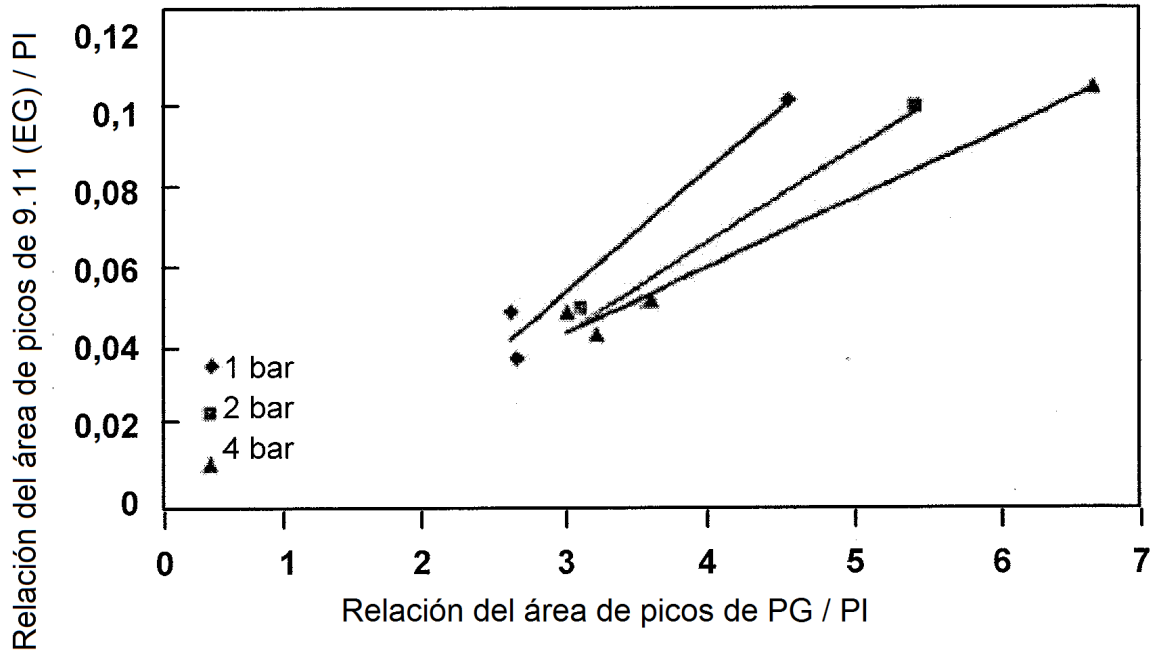


FIG. 23

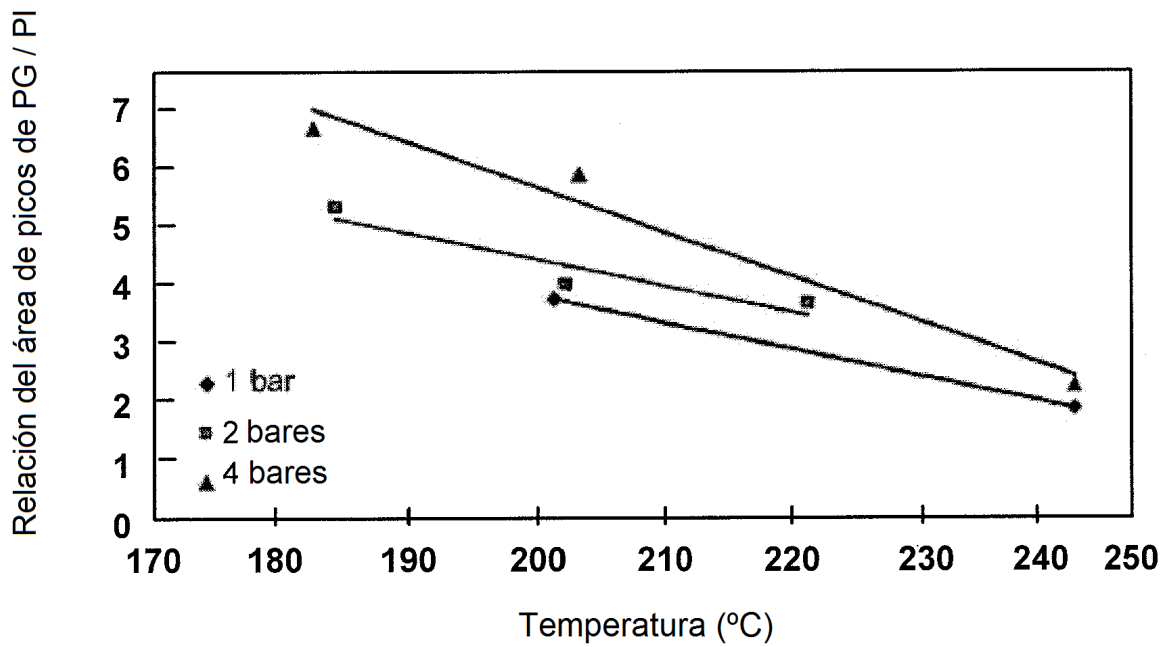


FIG. 24

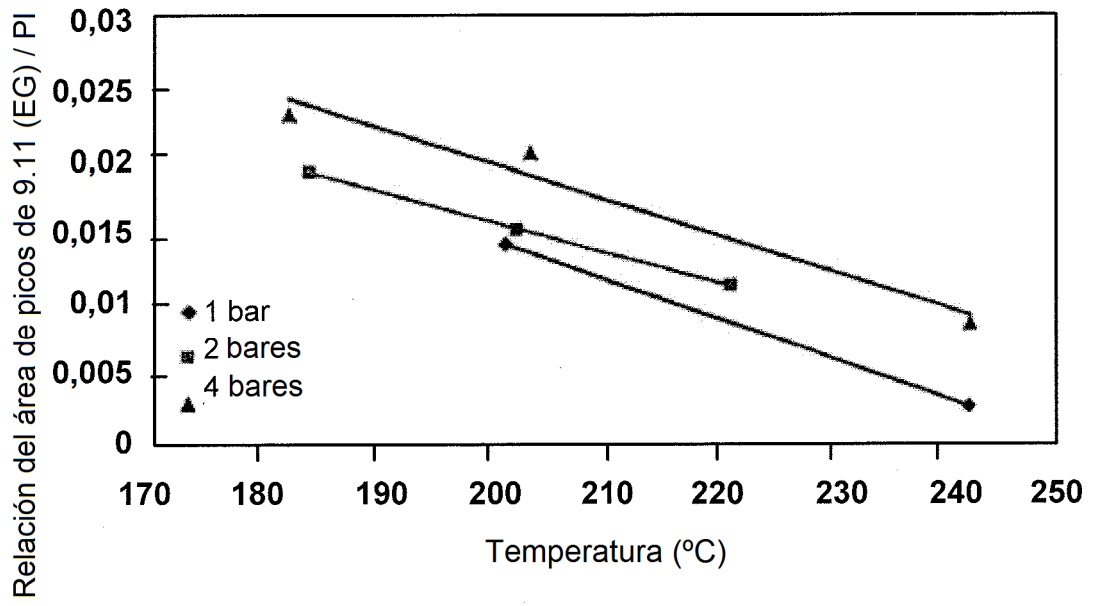


FIG. 25