



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0618120-1 B1

(22) Data do Depósito: 31/10/2006

(45) Data de Concessão: 05/07/2016



(54) Título: PROCESSO PARA CONVERTER GLICEROL EM UM PRODUTO EM SELETIVIDADE ALTA

(51) Int.Cl.: C07C 29/132; C07C 29/145; C07C 45/52; C07C 49/17; C09K 5/20

(30) Prioridade Unionista: 28/08/2006 US 11/510,992, 31/10/2005 US 60/731,673

(73) Titular(es): UNIVERSITY OF MISSOURI BOARD OF CURATORS

(72) Inventor(es): GALEN J. SUPPES, WILLIAM RUSTY SUTTERLIN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA CONVERTER GLICEROL EM UM PRODUTO EM SELETIVIDADE ALTA**".

PEDIDOS RELACIONADOS

5 Este pedido é em parte uma continuação do pedido U.S. em série no 11/510.992 depositado em 28 de agosto de 2006 reivindicando o benefício de prioridade para o pedido provisório U.S. U.S. Nº em série 60/731.673 depositado em 31 de outubro de 2005, e é uma continuação em parte do pedido U.S. Nº em série 11/088.603 depositado em 24 de março de 2004 que reivindica o benefício de prioridade para o pedido de patente provisório U.S. Nº em
10 série 60/556.334 depositado em 25 de março de 2004 e é uma continuação em parte do Pedido de Patente U.S. Nº em série 10/420.047 depositado em 21 de abril de 2004, que reivindica o benefício de prioridade dos pedidos de patente provisória U.S. Nº em série nos. 60/374.292, depositados em 22 de abril de 2002 e 60/4103.24, depositado em 13 de setembro de 2002, todos os quais
15 estão incorporados a qui a seguir por referência.

ANTECEDENTES

1. Campo da Invenção

A presente invenção refere-se, de um modo geral, a um processo para processamento de valor adicionado de gorduras e óleos para render
20 glicerol e derivados de glicerol. Mais particularmente, o processo converte glicerol em acetol e/ou propileno glicol, que é também conhecido como 1, 2 propanodiol. O processo pode render produtos baseados em glicerol e derivados de glicerol, tais como anticongelamentos e outros produtos.

25 2. Descrição da Técnica Relacionada

Os processos existentes para a hidrogenação de glicerol para formar outros produtos são geralmente caracterizados pelos requisitos por temperaturas e pressões excessivamente altas. Por exemplo, temperaturas altas podem degradar os produtos da reação. Trabalhando pressões de diversas centenas de barraras cria preocupações de segurança e aumenta os
30 custos de capital para implementar esses processos. A maior parte de tais processos produz impurezas substanciais que podem necessitar etapas de

purificação dispendiosas para isolar os produtos de reação desejados.

Em um exemplo, o processamento convencional de glicerol natural para propanodióis usa um catalisador como, por exemplo, reportado nas patentes U.S. 5.616.817, 4.642.394, 5.214.219 e 5.276.181. Essas patentes reportam a hidrogenação de glicerol bem-sucedida para formar propanodióis. Nenhum dos processos apresentados por essas patentes provê uma mistura de produto de reação direta que seja apropriada para uso como anticongelamento. Nenhum provê condições e reações de processo que apropriadamente otimize a mistura de produto de reação resultante para uso direto anticongelamento. Nenhum dirige o uso de matéria-prima de alimentação de glicerol natural bruto não refina, e nenhum desse processos se baseia em destilação reativa.

A Patente U.S. 5.616.817 emitida para Schuster et al. descreve a hidrogenação catalítica de glicerol para produzir propileno glicol em rendimento altotal como, tal como um rendimento de 92%, com formação associada de n-propanol e alcoóis inferiores. A conversão de glicerol é substancialmente completa usando um catalisador de cobalto, cobre, manganês e molibdênio misto. As condições de hidrogenação incluem uma pressão de 10^7 a 7×10^7 Pa (100 a 700 bar) e uma temperatura variando de 180°C a 270°C. As condições de processo preferidas incluem uma pressão de 2×10^7 a $3,25 \times 10^7$ Pa (200 a 325 bar) e uma temperatura de 200°C a 250°C. Isto é porque Schuster et al. determinaram que pressões mais baixas levam a reações incompletas, e pressões mais altas cada vez mais formam álcoois de cadeia pequena. Uma alimentação de glicerol bruto pode ser usada, tal como é capaz de ser obtida a partir da transesterificação de gorduras e óleos, mas necessita ser refinada por destilação de via curta para remover contaminantes, tais como o ácido sulfúrico que é comumente utilizado no processo de transesterificação. A alimentação deverá conter glicerol em pureza alta com não mais do que 20% de água em peso.

A Patente U.S. 4.642.394 emitida para Che et al. descreve um processo para hidrogenação catalítica de glicerol usando um catalisador que contém tungstênio e um metal do Grupo VIII. As condições do processo in-

cluem uma pressão variando de $6,9 \times 10^5$ a $1,03 \times 10^8$ Pa (100 psi a 15.000 psi) e uma temperatura variando de 75°C a 250°C. As condições de processo preferidas incluem uma temperatura variando de 100°C a 200°C e uma pressão variando de $1,4 \times 10^6$ a $6,9 \times 10^7$ (200 a 10.000 psi). A reação usa condições de reação básicas, tais como podem ser providas por um solvente de amina ou amida, um hidróxido de metal, um carbonato de metal, ou um composto de amônio quaternário. A concentração de solvente pode ser de 5 a 100 ml de solvente por grama de glicerol. O monóxido de carbono é usado para estabilizar e ativar o catalisador. Os exemplos de funcionamento mostram que os rendimentos do processo podem ser alterados usando catalisadores diferentes, por exemplo, onde o rendimento de propanodióis pode ser ajustado de 0% a 36% com base no peso reportado do reagente de glicerol.

As Patentes U.S.s 5.214.219, emitida para Casale, et al., e 5.266.181 emitida para Matsumura, et al. descrevem a hidrogenação catalítica de glicerol usando um catalisador de cobre/zinco. As condições de processo incluem uma pressão variando de 5 MPa a 20 MPa e uma temperatura superior a 200°C. As condições de processo preferidas incluem uma pressão que varia de 10 a 15 MPa e uma temperatura variando de 220°C a 280°C. A concentração de glicerol pode variar de 20% a 60% de água ou álcool em peso, e isso é preferivelmente de 30% a 40% em peso. A reação pode ser ajustada para produzir quantidades significativas de gás de hidrocarboneto e/ou ácido láctico, de tal modo que a geração de gás é maior quando a formação de ácido láctico é baixa, e a formação de ácido láctico é alta quando a geração de gás é baixa. Essa diferença é em função da quantidade de base, isto é, hidróxido de sódio, que é adicionado ao solvente. Os produtos de reação de álcool podem variar de 0% a 13% de produtos de hidrocarbono na mistura de reação por percentagens molares, e propanodióis de 27% a 80%. A eficiência da conversão de glicerol existe dentro de uma faixa de 6% a 100%.

30 Sumário

Os instrumentos descritos presentemente aumentam a técnica e superam os problemas delineados acima por produzir produtos de valor adi-

cionado em rendimento e pureza excepcionalmente altos, a partir da hidrogenação de matéria-prima alimentícia de glicerol natural. Em outros aspectos, a descrição pertence à fabricação de produtos que não exigem rendimento e pureza excepcionalmente altos, tais como anticongelamentos.

5 Em um aspecto, um processo para converter glicerol em acetol com seletividade alta, começa com prover um material contendo glicerol que tem 50% ou menos em peso de água. Esse material pode ser, por exemplo, um subproduto de fabricação de biodiesel. O material contendo glicerol é contactado com um catalisador que é capaz de hidrogenar o glicerol, a fim de
10 formar uma mistura de reação. As condições para reação da mistura de reação são estabelecidas para incluir uma temperatura dentro de uma faixa de 150°C a 250°C e uma pressão dentro de uma faixa de 10^4 a $2,5 \times 10^6$ Pa (0,1 barra a 25 bar). A mistura de reação é reagida sob as condições de reação para desidratar o glicerol com a resultante formação de acetol como um pro-
15 duto de reação. A reação pode ser executada em temperaturas de até 270°C, 280°C ou mesmo 290°C ou 300°C; entretanto, o uso dessas temperaturas aumentadas resulta em degradação térmica do produto de reação junto com reações corantes, e por isso não é recomendado para aplicações em que uma alta pureza do produto de reação é requerida. A inclusão de
20 quantidades aumentadas de água no fluxo do reagente facilita a seletividade melhorada. É possível através do uso desse processo, de acordo com uma ou mais das modalidades descritas abaixo alcançar, por exemplo, um propileno glicol que é 90% puro até mesmo 98% puro em um rendimento alto melhor do que 85% ou mesmo 95%. A extremidade mais baixa dessa faixa é
25 preferivelmente pelo menos 150°C para ativar totalmente o catalisador e acelerar a reação, mas em algumas modalidades é exequível conduzir a reação na faixa de menos de 150°C, bem como até 80°C.

 Em diversos outros aspectos, o glicerol contendo matéria-prima alimentícia preferivelmente contém de 5% até 15% de água em peso. O ca-
30 talisador pode ser um catalisador heterogêneo que contém pelo menos um elemento dos Grupos I ou VIII da Tabela Periódica. O catalisador pode ser um catalisador heterogêneo incluindo pelo menos um material selecionado a

partir do grupo que consiste em paládio, níquel, ródio, cobre, zinco, crômio e combinações dos mesmos. O catalisador de desidratação pode, por exemplo, conter de 5% em peso a 95% em peso de crômio, e pode estar constando de composições de cobre expressas como CuO e cromo expresso como Cr_2O_3 em 30-80% em peso de CuO e 20-60% em peso de Cr_2O_3 . Em um exemplo, o catalisador pode ser expresso como Cr_2O_3 a 40-60% em peso de CuO e 40-50 % em peso de Cr_2O_3 . A presença de hidrogênio reduz esses óxidos para sua forma reduzida que é a forma ativa do catalisador para hidrogenação do acetol.

10 Uma pequena quantidade de hidrogênio pode ser adicionada para deter o produto de reação de acetol durante a formação do hidrogênio de depuração a partir de outros materiais de hidrocarbono na mistura de reação. Se o acetol for o produto final desejado, a pressão parcial de hidrogênio pode ser suficientemente baixa, tal como cerca de 10^4 Pa (0,1 bar), para
15 prevenir uma conversão substancial do acetol em propileno glicol.

Uma quantidade maior de hidrogênio pode ser adicionada para facilitar a conversão do acetol para outros produtos. Quando o hidrogênio é adicionado sob as condições de reação anteriores, o produto dominante é apropriadamente propileno glicol.

20 É possível usar um fluxo de gás para a extração de produtos de reação a partir da mistura de reação, em que tal produto de reação pode incluir acetol e propileno glicol. Em uma modalidade, o material contendo glicerol está em fase líquida e o processo acarreta a remoção do produto de reação durante a etapa de reação. Isto pode ser feito facilitando a liberação
25 seletiva do acetol como um vapor da mistura de reação pela ação de pressão parcial através do contato com um gás, tal como nitrogênio, ou um gás nobre, que é essencialmente inerte para a mistura de reação e o produto de reação de acetol.

O acetol pode ser condensado e adicionalmente reagido para
30 formar produtos a jusante, tais como pela reação com hidrogênio para produzir propileno glicol ou lactaldeído. Um condensador para esta finalidade opera apropriadamente a uma temperatura entre 25°C e 150°C, ou mais pre-

ferivelmente de 25°C a 60°C. Um processo para converter acetol em propileno glicol com alta seletividade acarreta contatar um acetol contendo matéria-prima alimentícia que contém menos do que 50% em peso de água com um catalisador que é capaz de hidrogenar acetol para formar uma mistura de reação; e aquecendo a mistura de reação para uma temperatura entre 50° a 250°C em uma pressão entre 10^5 a 5×10^7 Pa (1 e 500 bar) para formar propileno glicol.

Em outra modalidade, o gás que extrai produtos de reação da mistura de reação inicial pode ser reativo com o produto de reação de acetol, tal como o gás de hidrogênio é reativo com o acetol. Por conseguinte, o gás de extração pode ser suplementado com hidrogênio para este fim, de tal modo que um produto de reação diferente é condensado. Esse produto de reação diferente pode ser propileno glicol. O hidrogênio não usado pode ser reciclado a partir do condensador de volta para o frasco do reator.

Uma faixa de temperatura mais preferida para facilitar a reação é de 180°C a 220°C. Uma faixa de pressão mais preferida é de 10^5 a 2×10^6 Pa (1 a 20 bar), em que as pressões baixas de 10^5 a $1,5 \times 10^6$ Pa (1 a 15 bar) e de 10^5 a 5×10^5 (Pa 1 a 5 bar) podem render produtos especialmente puros. A reação pode persistir para uma duração em uma fase de pasta fluida com reação limitada pelo catalisador dentro de uma faixa de 0,1 hora a 96 horas, tal como de 4 a 46 horas ou de 4 a 28 horas. É possível operar a reação em carregamentos de catalisador mais altos, e até na fase de gás com tempos de reação mais curtos dentro da faixa de 0,001 a 8 horas, ou mais preferivelmente 0,002 a 1 hora, ou mesmo mais preferivelmente de 0,05 a 0,5 hora.

Em outra modalidade, a reação não requer uma alimentação de glicerol, mas pode ser um material poliidrico, tal como um açúcar ou polissacarídeo de três carbonos ou mais. O equipamento do processo em uso nesses materiais pode formar um produto de álcool tendo um ponto de ebulição de menos de 200°C.

O reator de batelada efluente pode ser usado como um agente anticongelamento, antigelante ou agente desgelante, por exemplo, como pode ser obtido a partir de subproduto de glicerol bruto de alcoólise de álcool

alquila C1 a C4 de um glicerídeo. Uma fonte alternativa de glicerol é a bruta a partir da hidrólise de um glicerídeo. Tais materiais como esse podem conter, em uma base livre de água, cerca de 0,5% a cerca de 60% de glicerol, e a partir de cerca de 20% a cerca de 85% de propileno glicol. Outra composição pode conter, em uma base livre de água, cerca de 10% a cerca de 35% de glicerol, a partir de cerca de 40% a cerca de 75% de propileno glicol, e a partir de cerca de 0,2% a cerca de 10% de álcool alquila C1 a C4. As composições podem também conter a partir de cerca de 1% a 15% de subproduto de resíduo de uma reação de glicerol.

- 10 Em uma modalidade, um processo para produzir anticongelamento a partir de subproduto de glicerol bruto de uma alcoólise de álcool alquila C₁ a C₄ de um glicerídeo, acarreta a neutralização do glicerol bruto para alcançar um pH entre 5 e 12. Isto é seguido separando álcool C₁ a C₄ e água do glicerol bruto, de tal modo que as concentrações combinadas de
- 15 água alcoóis C₁ a C₄ são menos do que cerca de 5% em (peso). O glicerol bruto separado é contactado com um catalisador de hidrogenação e hidrogênio a uma pressão de entre cerca de 10^4 a 2×10^7 Pa (0,1 e 200 bar), e a uma temperatura entre cerca de 100°C e 280°C por um período de tempo suficiente para alcançar uma conversão do glicerol entre 60 e 90%, sobre
- 20 uma base de glicerol no glicerol bruto. A pressão é mais preferivelmente dentro de uma faixa de 10^4 a $2,5 \times 10^6$ Pa (0,1 a 25 bar) e é ainda mais preferivelmente de 10^5 a 2×10^6 Pa (1 a 20 bar). A separação de alcoóis e água de C₁ a C₄ pode ser realizada por separação instantânea em uma temperatura maior do que cerca de 60°C, ou difusão térmica. O catalisador de hidrogena-
- 25 ção pode conter pelo menos um metal do grupo que consiste em paládio, níquel, zinco, cobre, platina, ródio, cromo, e rutênio.

- Uma reação de fase de gás pode ser executada convertendo o glicerol em um produto a uma seletividade alta para propileno glicol, e em seletividade baixa para etileno glicol. A reação começa com prover uma mistura de reação de fase de gás que é essencialmente livre de líquido e con-
- 30 tem: glicerol com uma pressão parcial de glicerol em uma faixa de 10^3 a 5×10^4 Pa (0,01 bar a 0,5 bar) de glicerol, e hidrogênio com uma pressão par-

cial de hidrogênio entre 10^3 a $2,5 \times 10^6$ Pa (0,01 e 25 bar) de hidrogênio. A mistura de reação é mantida em uma pressão total entre 2×10^3 a $2,5 \times 10^6$ Pa (0,02 e 25 bar) e contata um catalisador heterogêneo a uma temperatura entre 150°C e 280°C para formar o propileno glicol.

- 5 Na reação de fase de gás, uma pressão parcial de glicerol é preferivelmente menor do que o ponto de condensação de glicerol na mistura de reação, e maior do que um quarto da pressão parcial do ponto de condensação na mistura de reação. Essa pressão parcial é também preferivelmente maior do que a metade da pressão parcial do ponto de condensação
- 10 na mistura de reação. A mistura de reação da fase de gás essencialmente não contém nenhum líquido e tem uma pressão parcial de glicerol entre 10^3 a 5×10^4 Pa (0,01 e 0,5 bar) de glicerol, e uma pressão parcial de hidrogênio entre 10^3 a 5×10^5 Pa (0,01 e 5 bar) de hidrogênio; e a reação pode ser executada a uma temperatura entre 150°C e 280°C para facilitar a reação pelo
- 15 uso dos mesmos catalisadores descritos acima. A pressão total da reação pode ser entre 2×10^3 a 5×10^5 Pa (0,02 e 5 bar).

- O processo pode ser regulado para produzir quantidades aumentadas de lactaldeído com alta seletividade. Isto é feito pela combinação de uma matéria-prima alimentícia contendo glicerol com menos de 50% em
- 20 peso de água com um catalisador que é capaz de desidratar o glicerol para formar uma mistura de reação; e aquecendo a mistura de reação para uma temperatura entre 150° a 200°C a uma pressão entre 10^3 a $2,5 \times 10^6$ Pa (0,01 e 25 bar). Uma faixa de temperatura preferida para essa reação é de 165°C a 185°C, enquanto a pressão existe dentro de uma faixa de 2×10^3 a 2×10^5
- 25 Pa (0,02 a 2 bar) o condensador de lactaldeído pode operar em uma temperatura entre 0°C a 140°C

- O produto de propileno glicol pode ser produzido em pureza alta, especialmente a partir da reação da fase de gás. O produto de reação de propileno glicol pode ser ainda purificado adicionando uma base para o dito
- 30 produto de propileno glicol para alcançar um pH maior do que 8,0, e destilando o propileno glicol a partir do produto que tem um pH maior do que 8,0. A base pode ser selecionada a partir do grupo que compreende hidróxido de

sódio, hidróxido de potássio, e óxido de cálcio.

Embora um reator de batelada seja preferido, outros tipos de reator apropriados incluem reatores de batelada de pasta fluida, reatores de leito de fio de água, e reatores de porção de chá. Um reator para uso com reações altamente exotérmicas compreendendo um invólucro externo que contém tubos U- com uma orientação de tal maneira que a extremidade U dos Tubos U- está virada para cima. O invólucro tem um cabeçote removível superior onde o catalisador é carregado entre o invólucro e os tubos do topo pela remoção do cabeçote superior. Uma embalagem inerte pode ser colocada na porção mais baixa do espaço entre o invólucro e os Tubos U- em uma profundidade entre 0,005 a 0,610 m (2 e 24 polegadas).

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 é um diagrama de fluxo de bloco esquemático ilustrando o reator- separador preferido com um reator, condensador, e tanque de condensado, e reciclagem de hidrogênio não reagido.

A figura 2 é um diagrama esquemático do mecanismo de reação proposto para a conversão de glicerol em propileno glicol através de intermediário de acetol.

A figura 3 é um diagrama esquemático da modalidade alternativa de duas etapas proposta para converter o glicerol para acetol e depois converter acetol em propileno glicol, onde será observado que o mecanismo da figura 2 pode ser impedido de alcançar o produto de propileno glicol devido a uma ausência de hidrogênio.

A figura 4 é um diagrama esquemático da modalidade alternativa de duas etapas proposta para converter o glicerol em acetol e depois converter acetol em propileno glicol, em que o equipamento do processo pode também ser usado para fazer propileno glicol sem nenhuma etapa intermediária;

A figura 5 é um diagrama esquemático de equipamento de processo de laboratório que pode ser usado para demonstrar o equipamento de processo das figuras 4 ou 6.

A figura 6 é um diagrama esquemático da modalidade alternativa

de duas etapas proposta para converter o glicerol para acetol e depois converter acetol em propileno glicol, em que o hidrogênio é usado para o primeiro reator a uma pressão mais baixa e a água é removida dos efluentes de vapor a partir do primeiro reator para permitir a depuração da água a partir do sistema.

A figura 7 é um diagrama de fluxo de bloco de diagrama esquemático que ilustra um reator de leito acondicionado com um evaporador, reator, e condensador.

A figura 8 mostra a dependência de pressão do glicerol para a reação de propileno glicol a temperaturas de 220°C, e 240°C.

A figura 9 mostra o glicerol para efeito da reação de propileno glicol de H₂: a taxa de mol de glicerol sobre a produtividade do catalisador a 220°C.

A figura 10 mostra glicerol para reação de PG: efeito de H₂: Taxa de mol de glicerol sobre a produtividade do catalisador a 220°C.

As figuras 11 A, 11 B e 11 C mostram uma configuração de reator preferida.

As figuras 12a e d12 B mostram um reator de escala piloto.

A figura 13 ilustra um reator de leito acondicionado com alimentação de gás opcional para o evaporador.

A figura 14 é um diagrama de fluxo de bloco de diagrama esquemático que ilustra um sistema de reator de leito acondicionado preferido, incluindo a reciclagem do produto para melhorar o controle da temperatura e a purificação do efluente do reator em um separador.

A figura 15 é um diagrama de fluxo de bloco esquemático que ilustra um sistema de reator de leito acondicionado preferido, incluindo reciclagem do produto para melhorar o controle da temperatura e a purificação do efluente do reator em um separador.

A figura 16 é um diagrama de fluxo de processo que ilustra uma modalidade que recicla água, hidrogênio, e/ou calor para reduzir a formação de subprodutos quando convertendo glicerol em acetol e depois em propileno glicol.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

Agora será apresentado e descrito, a título de exemplo não limitante, um processo para produzir alcoóis inferiores a partir de matéria-prima alimentícia para prover anticongelantes com base em glicerol e/ou propileno glicol. Os alcoóis inferiores incluem como por exemplo, acetol e propileno glicol. Os usos preferidos das misturas do produto de reação, que são derivadas do processo, incluem mas não estão limitados a fluidos descongelantes, anticongelantes e aplicações anticongelamento. Esses usos de anticongelamentos baseados em glicerol e/ou baseados em propileno glicol deslocam o uso de tóxico e etileno glicol não-renovável com anticongelamento não-tóxico renovável derivado de glicerol. A este respeito, o uso de propileno glicol, que é derivado de glicerol natural, é uma alternativa renovável para o propileno glicol derivado de petróleo. Outros usos para o propileno glicol incluem qualquer substituição ou reposição de etileno glicol ou glicerol com propileno glicol.

Equipamento Para Preparação de Separação Reativa de Anticongelamento de Polialcoóis Como Glicerol

Um método de preparar anticongelamento a partir de glicerol inclui reação a uma temperatura que varia de 150° a 250°C e, em algumas modalidades, essa temperatura é mais preferivelmente de 180°C a 220°C. A reação ocorre em um frasco de reação. As pressões no frasco de reação são preferivelmente de 10^5 a $2,5 \times 10^6$ Pa (1 a 25 bar), e em algumas modalidades essa pressão é mais preferivelmente entre 5×10^5 e $1,8 \times 10^6$ Pa (5 e 18 bar). O equipamento do processo pode incluir, por exemplo, um reator nessas condições de temperatura e pressão conectado a um condensador e tanque de condensado em que o condensador está preferivelmente a uma temperatura entre cerca de 25°C a 150°C, e em algumas modalidades fica mais preferivelmente entre 25° e 60°C.

A figura 1 provê um diagrama de fluxo de bloco do equipamento de processo 100 incluindo um reator-separador 102. Uma matéria-prima alimentícia poliidrica 104, por exemplo, contendo glicerol, é introduzida passo a passo ou continuamente no reator separador 102. O hidrogênio 106 é adi-

cionado para a linha de hidrogênio 108 para promover a conversão de glicerol 104 em propileno glicol dentro do reator-separador 102. As temperaturas do processo são tais que uma destilação ocorre com a formação ou presença de propileno glicol, alcoóis de cadeia curta, e água, que vaporizam e fluem através da linha de cima 110 para um condensador 112. A maior parte dos vapores de álcool, água e propileno glicol condensa no condensador 112 e é coletada no tanque de condensado 114 para descarregar através da linha de descarregamento 116 como produto 118. O hidrogênio não reagido e os vapores remanescentes do condensador 112 são reciclados de volta para o reator- separador 102 através da linha de reciclagem de hidrogênio 108.

Os produtos de reação 118 são removidos do tanque de condensado 112 através da linha de descarregamento 116, e a mistura de reação dentro do reator -separador 102 pode ser depurada periodicamente, ou em uma variação de fluxo lenta através da linha de depuração 120 para obter uma mistura de depuração 122. A depuração é necessária ou desejável quando subprodutos de reação não voláteis são formados e quando metais ou ácidos inorgânicos, tais como catalisadores de biodiesel residual, estão presentes na matéria-prima alimentícia poliidrica 104. Os catalisadores são componentes úteis, tais como glicerol e propileno glicol, e preferivelmente recuperados a partir da mistura de depuração 122.

A reação dentro do reator -separador 102 é catalisada, e pode ser facilitada em intervalos periódicos ou pela introdução contínua de um catalisador apropriado 124, que pode ser qualquer catalisador que seja apropriado para uso na conversão de glicerol em alcoóis inferiores, tais como acetol e/ou propileno glicol. O catalisador 124 pode residir dentro do reator -separador como um leito acondicionado, ou a distribuição do catalisador 124 dentro do reator-separador 102 pode ser melhorada usando o gás de hidrogênio 108 para prover um leito fluidizado, ou agitando (não mostrado). Os reatores de pasta fluida agitada de uma reação de fase líquida com um produto de vapor aéreo são preferidos. O catalisador 124 é misturado com a matéria-prima alimentícia poliidrica 104 que está sendo submetida à reação

no reator separador 102 para facilitar o rompimento das ligações de carbono-oxigênio ou carbono-carbono incluindo mas não limitado à hidrogenação. Como usado aqui, hidrogenólise e hidrogenação são termos intercambiáveis.

5 A título de exemplo, a reação de glicerol com hidrogênio para formar propileno glicol e água é referida freqüentemente como hidrogenação, neste texto. Catalisadores apropriados para essa finalidade podem incluir, sem limitação, metais tais como platina, paládio, rutênio, cromo, níquel, cobre, zinco, rodio, cromo, rutênio e combinações dos mesmos. Os catalisadores podem ser depositados em um substrato, tal como um substrato de alumina. Em um sentido mais amplo, os catalisadores apropriados podem
10 incluir aqueles catalisadores contendo um ou mais elementos de sub-grupos a partir do Grupo I, Grupo VI, e/ou Grupo VIII da Tabela Periódica. Os melhores catalisadores são não voláteis, e são preferivelmente impedidos de sair do reator separador 102 para dentro do tanque de condensado 114. Um
15 filtro 125 na linha de descarregamento superior 110 do reator separador 102, retém os catalisadores sólidos no reator separador 102. Nenhuma limitação é colocada ou implícita sobre se o catalisador é solúvel ou sólido, o estado oxidativo do catalisador, ou o uso de suportes sólidos ou quelatos solúveis.

O tempo de reação, nas condições preferidas, pode variar de
20 poucos minutos até 96 horas. O tempo de reação pode ser definido como o volume de líquido no reator dividido pela taxa avaliada do tempo de fluxo de líquidos no reator. Embora os tempos de reação preferidos sejam maiores do que 2 horas, o tempo de residência avaliado em carregamentos mais altos do catalisador 124 pode ser menos do que uma hora e tipicamente mais
25 longo do que 0,5 hora. Embora as temperaturas preferidas sejam de até 250°C, o reator-separador pode ser operado em temperaturas de até 270°C com resultados satisfatórios.

A matéria-prima alimentícia poliídrica 104 preferivelmente contém glicerol. Em um sentido mais amplo, a matéria-prima alimentícia poliídrica
30 ca 104 pode conter, por exemplo, de 5% a substancialmente 100% de um polioli, por exemplo, glicerol, sorbitol, açúcares de carbono 6-, açúcares de carbono, amidos e/ou celulose.

Como ilustrado na figura 1, o equipamento do processo 100 é preferivelmente configurado para prover hidrogênio 106 como um reagente; entretanto, o uso de hidrogênio é opcional. Os produtos comercialmente de valor podem ser formados como intermediários que são coletados no tanque de condensado na ausência de hidrogênio. Por conseguinte, o uso do hidrogênio 106 é preferido, mas não necessário. Por exemplo, os intermediários coletados no tanque de condensados 114 podem incluir acetol (hidróxi-2-propanona), que pode ser submetido à hidrogenólise através de pelo menos dois mecanismos como apresentado nas figuras 2 e 3. Em adição aos reagentes, o material dentro do reator separador 102 pode conter água, sais, ou resíduos de catalisadores de processos anteriores.

Um tipo de matéria-prima alimentícia poliídrica 104 pode conter glicerol que é preparado por transesterificação de óleos ou ácidos graxos, por exemplo, com descrito no pedido co- pendente de número em série 10/420.047 depositado no dia 23 de abril de 2003, que é incorporado por referência na mesma extensão como totalmente replicado aqui a seguir. Em uma matéria-prima alimentícia poliídrica 104 desse tipo, a água pode estar presente em uma quantidade que varia de 0% a 70%. Mais preferivelmente, a água está presente em uma quantidade que varia de 5% a 15%. A água pode ser adicionada para reduzir reações colaterais, tais como a formação de oligômeros.

Uma vantagem de usar o equipamento do processo 100 é que os produtos de álcool volátil são removidos da mistura de reação como eles são formados dentro do reator separador 102. A possibilidade de degradação desses produtos por exposição contínua às condições de reação é comensuravelmente diminuída em virtude dessa remoção. Além disso, o produtos de reação voláteis são inerentemente removidos dos catalisadores para prover produtos relativamente limpos. Essa técnica de reação-separação é especialmente vantajosa para catalisadores que são solúveis com, ou emulsificados na mistura de reação.

Uma classe preferida de catalisador 124 é o catalisador de cromita de cobre, $(\text{CuO})_x (\text{Cr}_2\text{O}_3)_y$. Este tipo de catalisador é útil no processo e

está geralmente comercialmente disponível. Nessa classe de catalisador, as composições nominais de cobre expressas como CuO e cromo expressas como Cr₂O₃ podem variar de cerca de 30-80% em peso de CuO e 20-60% em peso de Cr₂O₃. As composições de catalisador contendo cerca de 40-60% em peso de cobre e 40-50% em peso de cromo são preferidas.

Catalisadores preferidos para uso como catalisador 124, em adição ao cobre e cromo previamente descritos, também incluem óxido de bário e óxido de manganês ou qualquer uma de suas combinações. O uso de bário e manganês é conhecido por aumentar a estabilidade do catalisador, isto é, a vida útil do catalisador. As composições nominais de bário expressas como óxido de bário podem variar de 0-20% em peso, e aquelas para o manganês expressas como óxido de manganês podem variar de 0-10% em peso. As composições de catalisador mais preferidas compreendem de 40% a 60% em peso de CuO 40-55% em peso de Cr₂O₃, 0-10% em peso de óxido de bário e 0-5% em peso de óxido de manganês.

Mecanismo de Reação

De acordo com um mecanismo proposto por Montassier et al. (1988), a desidrogenação de glicerol sobre cobre pode formar aldeído glicérico em equilíbrio com seu tautômero enólico. A formação de propileno glicol foi explicada por uma reação nucleofílica de água ou espécies de OH adsorvidas, uma reação de desidroxilação, seguida pela hidrogenação do aldeído não saturado intermediário. Observeu-se que esse mecanismo de reação não se aplica à nossa investigação.

A figura 2 mostra um mecanismo de reação 200 preferido para uso no reator-separador 102 da figura 1, e para cujas condições de processo pode ser apropriadamente ajustado como descrito acima. Como apresentado na figura 2, hidroxiacetona (acetol) 202 é formado, e este é possivelmente um intermediário de uma via alternativa para formar propileno glicol através de um mecanismo diferente. O acetol 202 é formado pela desidratação 204 de uma molécula de glicerol 206 que sofre reorganizações intramoleculares como apresentado. Em uma etapa de hidrogenação 208 subsequente, o acetol 202 ainda reage com hidrogênio para formar propileno glicol 210

com um mol de subproduto de água resultante da etapa de desidratação 204.

Estudos iniciais para investigar o efeito da água sobre a reação de hidrogenólise indicaram que a reação acontece mesmo na ausência de água com um rendimento de 49,7% de propileno glicol. Além do mais, e a título de exemplo, a reação é facilitada pelo uso de um catalisador de cobre-cromita, que pode ser reduzida em um fluxo de hidrogênio antes da reação. Neste caso, a incidência de espécies de hidróxilo de superfície que tomam parte na reação é eliminada. As observações acima contradizem o mecanismo proposto por Montassier et al. em que a água está presente na forma de espécies de hidróxilo de superfície ou como uma parte dos reagentes.

Exemplo 1

Confirmação do Mecanismo de Reação

Um experimento foi realizado para validar o mecanismo de reação 200. As reações foram conduzidas em duas etapas, a saber, Etapas 1 e 2. Na etapa 1, o acetol relativamente puro foi isolado do glicerol. A temperatura variou de 150°C a 250°C e mais especificamente de 180°C a 220°C. Houve uma ausência de hidrogênio. A pressão variou de $6,9 \times 10^3$ a $9,65 \times 10^4$ Pa (1 a 14 psi) mais especificamente de $3,45 \times 10^4$ a $6,9 \times 10^4$ Pa (5 a 10 psi). Um catalisador de cobre-cromita estava presente. Na Etapa 2, o acetol formado na Etapa 1 foi adicionalmente reagido na presença de hidrogênio para formar propileno glicol a uma temperatura variando de 150°C a 250°C e mais preferivelmente entre 180 a 220°C. O excesso de hidrogênio foi adicionado a um hidrogênio sobre pressão entre 10^5 a $2,5 \times 10^6$ Pa (1 a 25 bar) usando o mesmo catalisador.

Foi observado na Etapa 2 de conversão de acetol em propileno glicol que o lactaldeído foi formado. O propileno glicol é também formado pela hidrogenação 208 de lactaldeído 302, como ilustrado na figura 3. Com respeito à figura 2, o lactaldeído representa uma via alternativa para a formação de propileno glicol a partir de acetol. A figura 3 mostra este mecanismo 300 em que o acetol sofre uma redistribuição da ligação dupla de oxigênio para formar o lactaldeído 302, mas a etapa de desidrogenação 208 atu-

ando sobre o lactaldeído 302 também resulta na formação de propileno glicol 210. Observou-se também que a formação de intermediários de lactaldeído foi predominante em temperaturas de reação mais baixas na faixa de 50°C a 150°C (vide o Exemplo 8 abaixo).

- 5 As modalidades da descrição incluem produção de lactaldeído. Um processo para converter glicerol em lactaldeído com alta seletividade preferivelmente inclui as etapas de combinar um matéria-prima alimentícia contendo glicerol, com menos de 50% em peso de água, com um catalisador que é capaz de desidratar o glicerol para formar uma mistura de reação; e
- 10 aquecendo a mistura de reação para uma temperatura entre 150°C a 200°C durante um intervalo de tempo de reação entre 0 a 24 horas a uma pressão entre 2×10^3 e $2,5 \times 10^6$ Pa (0,02 e 25 bar). Preferivelmente o catalisador usado na etapa de combinação contém um elemento de sub-grupos a partir de Grupo I, Grupo VI, e/ou Grupo VIII da Tabela Periódica. Preferivelmente a
- 15 matéria-prima alimentícia contendo glicerol usada na etapa de combinação contém de 0% a 15% de água em glicerol por peso. Preferivelmente o catalisador usado na etapa de combinação é um catalisador heterogêneo selecionado a partir do grupo consistindo em paládio, níquel, ródio, cobre, zinco, cromo e combinações dos mesmos. Preferivelmente o processo inclui uma
- 20 etapa de remoção de vapores do produto de reação que se formam durante a etapa de aquecimento. Preferivelmente o processo inclui uma etapa de condensar os vapores para render o produto líquido da reação. Preferivelmente a temperatura usada na etapa de aquecimento existe dentro de uma faixa de 165°C a 185°C. Preferivelmente a pressão usada na etapa de aquecimento existe dentro de uma faixa de 2×10^3 a 2×10^5 Pa (0,02 a 2 bar). Preferivelmente, a etapa de condensação ocorre usando um condensador operando a uma temperatura entre 0°C a 140°C
- 25

Esta e as reações subseqüentes foram realizadas em fases líquidas com catalisador e agitação suficiente para criar uma mistura de reação de pasta fluida.

30

Exemplo 2

Desidratação e Hidrogenação Simultâneas

Usando Vários Catalisadores e Misturas de Reagentes

Uma variedade de procedimentos de reação foi realizada para mostrar que a eficiência da reação pode ser otimizada em quaisquer condições do processo, tal como tempo de reação, temperatura, pressão e condição instantânea, através de seleção ou escolha de catalisador para uma dada matéria-prima alimentícia poliidrica.

A Tabela 1 reporta os resultados de reagir o glicerol na presença de hidrogênio e catalisador para formar uma mistura contendo propileno glicol. O frasco de reação contendo 80 gramas de glicerol refinado, 20 gramas de água, 10 gramas de catalisador, e uma superpressão de hidrogênio de $1,38 \times 10^6$ Pa (200 psig). O reator foi um reator fechado que foi rematado com hidrogênio em excesso. A reação ocorreu durante 24 horas em uma temperatura de 200°C. Todos os catalisadores usados nesse Exemplo foram comprados em pedido comercial e usados na condição em que chegaram.

Tabela 1. Sumário de desempenhos de catalisador com base em 80 gramas de glicerol reportado em uma base de 100 gramas.

	Carregamento Inicial (g)	Melhor Possível (g)	Catalisador 5% Rutênio no carbono (g)	Catalisador Raney-Cobre (g)	Catalisador Raney-Níquel (g)
Glicerol	100	0	63,2	20,6	53,6
Água	25	43	não medida	não medido	não medido
Propileno Glicol	0	82	14,9	27,5	14,9
Etileno Glicol	0	0	16,9	13,1	16,5
Acetol	0	0	0,0	12,1	0,0
Total, excluindo a água	100	82	94,9	73,2	85,0

A Tabela 2 resume o desempenho da reação com um conteúdo de água inicial mais alto, a saber, 30 gramas de glicerol refinado e 70 gramas de água. As reações foram conduzidas nas seguintes condições iniciais: 5 % em peso de catalisador, e uma superpressão de hidrogênio de 1400 kPa. A tabela a seguir apresenta as composições após a reação em um reator fechado (com acabamento de hidrogênio) durante 24 horas em uma temperatura de reação de 200°C.

Tabela 2. Sumário de desempenhos de catalisador com base em 30 gramas de carregamento inicial de glicerol e 70 gramas de água.

	Carrega- mento In- cial (g)	Melhor Possível (g)	Catalisador 5% Rutênio sobre carbono (g)	Catalisador Raney- Cobre (g)	Catalisador Raney- Niquel (g)
Glicerol	30	0	20,8	19,1	3,8
Propileno glicol	0	24	9,3	7,23	3,1
Etileno glicol	0	0	0	0	0
Acetol	0	0	1,5	1,6	1,7

A Tabela 3 resume o desempenho de um catalisador de cromo cobre na presença de 20 por cento de água. As reações foram conduzidas nas condições iniciais a seguir: 5% em peso de catalisador, e uma super-
 5 pressão de hidrogênio de 1400 kPa. A tabela a seguir apresenta as compo-
 sições após terem reagido em um reator fechado (com acabamento de hi-
 drogênio) durante 24 horas em uma temperatura de reação de 200°C.

Tabela 3. Resumo de desempenhos de catalisador de cromo cobre com ba-
 se em 80 gramas de carregamento inicial de glicerol e 20 gramas de água.

	Carregamento Inicial (g)	Melhor Possível (g)	Catalisador Cromo Cobre (g)
Glicerol	80	0	33,1
Propileno glicol	0	66,1	44,8
Etileno glicol	0	0	0
Acetol	0	0	3,2

A Tabela 4 resume o impacto do conteúdo inicial de água nos
 10 reagentes na formação de propileno glicol a partir de glicerol. As reações
 foram conduzidas nas condições iniciais a seguir: 5% em peso de catalisa-
 dor, e uma superpressão de hidrogênio de 1400 kPa. O catalisador foi com-
 prado de Sud-Chemie como um catalisador em pó tendo 30 m²/g de área de
 superfície, 45% CuO, 47% Cr₂O₃, 3,5% MnO₂ e 2,7% BaO. A tabela a seguir
 15 apresenta composições após reagir em um reator fechado (com acabamento
 de hidrogênio) durante 24 horas a uma temperatura de reação de 200°C.

Tabela 4. Resumo de desempenhos do catalisador com base em carregamentos iniciais diferentes de glicerol em água.

Água (% peso)	% Conversão	% Rendimento	% Seletividade
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

A reação foi realizada usando um sistema de destilação de pequena escala como aquele apresentado como o equipamento de processo 100 na figura 1, para processar uma mistura de reação incluindo 46,5 gramas de glicerol refinado e 53,5 gramas de água. O catalisador foi comprado de Sud-Chemie como um catalisador em pó tendo 30 m²/g de área de superfície, 45% CuO, 47% Cr₂O₃, 3,5% MnO₂ e 2,7% BaO. A Tabela 5 resume o desempenho com conteúdo de água inicial mais alto usando um sistema de destilação pequeno.

Tabela 5. Exemplo de destilação de reação.

	Reator	Produto de Destilação
Glicerol	21,6 gramas	2,2
Propano Diol	6,4	9,5
Etileno glicol	0	0
Acetol	1,4	1,4

10 **Uso de Glicerol A Partir de Refinaria de Glicerídeo de Ácido Graxo**

Uma fonte preferida da matéria-prima alimentícia poliídrica 104 são os subprodutos ou intermediários de glicerol natural bruto, por exemplo, como pode ser obtido a partir de processos que fazem ou refinam glicerídeos de ácido graxo a partir de recursos biorrenováveis. Estes são matérias-primas alimentícias particularmente preferidas para fazer uma mistura anti-congelamento. Ao usar essas matérias-primas alimentícias, a mistura anti-congelamento é preparada como explicado acima por hidrogenação de glicerol sobre um catalisador, que é preferivelmente um catalisador heterogêneo. O reator-separador 102 pode, por exemplo, ser um reator de leito acondicionado, pasta fluida, reator de leito agitado ou fluidizado. Quando a reação de 20 hidrogenação é realizada em um reator de leito acondicionado, o efluente do

reator é largamente livre de catalisador. No caso de um reator de pasta fluida, um catalisador heterogêneo pode ser filtrado a partir do efluente do reator. O reator-separador 102 pode ser usado para reações de pasta fluida circulando o hidrogênio a partir da fase de vapor do topo até o fundo do reator, a fim de criar uma agitação aumentada e preferivelmente usando um catalisador que tem uma densidade similar à densidade do líquido no reator. Um leito fluidizado pode ser usado onde as densidades são diferentes, onde um leito de catalisador é fluidizado pela entrada de hidrogênio da linha 108. A agitação convencional pode também promover o contato do hidrogênio no líquido.

Para fazer anticongelamento, as condições de processo necessitam somente prover conversões de hidrogenação moderadas de glicerol, por exemplo, aquelas que variando de 60% a 90% de conversão. Isto porque a partir de 0% a 40% do glicerol na matéria-prima alimentícia poliídrica 104 em uma base livre de água pode permanecer com produtos de propileno glicol no produto anticongelamento. Para aplicações de alguns produtos, o produto de anticongelamento final pode apropriadamente conter até 60% de glicerol. Além do mais, quando o produto 118 contém uma concentração de glicerol baixa, por exemplo, menos de 40% em que existe uma conversão efetiva de 60% a 90%, outros anticongelamento conhecidos podem ser misturados com os produtos 118. Alternativamente, os materiais de depuração 122 podem ser misturados com os conteúdos do tanque de condensado 114, por exemplo, após a filtragem, para formar produto vendável que pode ser diretamente descarregado a partir do equipamento de processo 100.

Uma fonte de matéria-prima alimentícia poliídrica 104 particularmente preferida para a reação é o subproduto de glicerol natural que é produzido durante o processamento de valor adicionado de gorduras e óleos renováveis de ocorrência natural. Por exemplo, o subproduto de glicerol pode ser um derivado de óleo vegetal, tal como um derivado de óleo de soja. Essa variedade de matéria-prima alimentícia poliídrica 104 pode conter água, catalisadores solúveis, e outras matérias orgânicas que estão presentes em misturas de intermediários que são produzidas na fabricação de glicerol

para venda no mercado do glicerol. Uma vantagem dos presentes instrumentos é que pouca ou nenhuma refinação desses intermediários é necessária para o uso deles como matéria-prima alimentícia poliídrica 104 na fabricação de misturas de anticongelamento ou desgelos comerciais.

5 Esses intermediários de outras matérias-primas alimentícias poliídricas 104 podem conter grandes quantidades de água. A capacidade de usar matérias-primas alimentícias poliídricas 104, que contanhem grandes quantidades de água, vantajosamente reduz os custos para esse processo sobre outros usos do glicerol. O conteúdo de água em ambos, na matéria-
10 prima alimentícia poliídrica 104 antes da reação e no produto de reação vendável, é geralmente entre 0 e 50%.

 A matéria-prima alimentícia poliídrica 104 pode conter o catalisador residual que foi adicionado durante a alcoólise desses intermediários. O destino do catalisadores residuais solúveis, isto é, aqueles que permanecem a partir da alcoólise na matéria-prima alimentícia poliídrica 104 e que
15 estão no material de depuração 122 depende de:

1. tipo específico do catalisador residual solúvel, e
2. qualquer interação entre catalisador residual e outro catalisador que seja adicionado ao glicerol bruto para promover
20 a hidrogenação dentro do reator-separador 102.

 O conteúdo do catalisador residual na matéria-prima alimentícia de glicerol 104, a partir do processamento de gorduras e óleo bio-renováveis, é comumente entre 0% e 4% ou mesmo até 10% em peso em uma base livre de água. Uma maneira de reduzir o conteúdo do catalisador residual é minimizar a quantidade que é inicialmente usada na alcoólise do glicérido de ácido graxo. A alcoólise pode, por exemplo, ser ácido-catalizada. Neutralizar o catalisador residual com um contra-íon apropriado, para criar
25 uma espécie de sal que é compatível com as especificações anticongelamento, é preferível para remover o catalisador residual.

30 Alternativamente, a neutralização pode ser realizada para precipitar o catalisador a partir do glicerol líquido. Base ou sal contendo cálcio pode ser usado para neutralizar o catalisador residual na matéria-prima ali-

mentícia poliídrica 104, e os sais de sólido gerados a partir dessa neutralização podem ser separados do líquido, por exemplo, pela filtração ou centrifugação de efluente a partir do reator-separador 102, tal como pela filtração do material de depuração 122. A neutralização de ácido-base para formar

5 sais solúveis ou insolúveis é também um método aceitável para facilitar a separação. Especificamente, neutralizando o hidróxido de potássio com ácido sulfúrico para formar o sal dibásico é um procedimento aceitável. Como apresentado a título de exemplo na figura 1, a neutralização do catalisador de sódio ou potássio, que é algumas vezes introduzida no método de pro-

10 cessamento de valor adicionado para gorduras e óleos, pode ser realizada através da adição de quantidades estequiométricas equivalentes de um agente neutralizante 126, tal como óxido de cálcio e/ou ácido sulfúrico, para formar o sal de cálcio do catalisador. Esses sais são largamente insolúveis e podem ser filtrados a partir de um material de depuração 122. Para melhorar

15 a separação do sal substancialmente insolúvel, o conteúdo de água é preferivelmente reduzido para menos de 20% em peso, e a filtração é preferivelmente realizada em temperaturas de menos do que 40°C, e mais preferivelmente abaixo de 30°C. A temperatura de filtração ideal depende da composição em que a solubilidade reduzida dos sais em temperaturas mais baixas

20 é ponderada contra viscosidades mais baixas em temperaturas mais altas para identificar as melhores condições de filtração.

Uma modalidade geral para processamento de glicerol bruto para anticongelamento na modalidade de refinaria do glicerídeo de ácido graxo segue um processo de alcoólise de álcool de alquila de C_1 a C_4 . A matéria-

25 prima alimentícia de glicerol 104 que chega é neutralizada pela adição de um agente neutralizante 126 para alcançar um pH entre 5 e 12, que é mais preferivelmente um pH entre 5 e 9. O álcool de C_1 a C_4 e a água são separados por destilação a partir do glicerol bruto, de tal modo que as concentrações combinadas de água e alcoóis de C_1 a C_4 , dentro do reator-separador

30 102, são inferiores a 20 % em peso, preferivelmente, menos do que 5% em peso. Em um processo passo a passo, em que a matéria-prima alimentícia poliídrica 104 é adicionada ao reator-separador 104 em intervalos periódicos

cos, os componentes selecionados desses alcoóis e/ou seus produtos de reação podem ser isolados por destilação fracional, através de uma linha superior 110 e descarregados a partir tanque de condensados 114. Isto pode ser feito pela liberação instantânea de tais alcoóis em tempos apropriados para evitar ou limitar sua combinação com propanodióis, de acordo com o princípio de destilação fracional. A hidrogenação subsequente do glicerol lançado dentro do reator-separador 102 ocorre apropriadamente pelo contato do glicerol bruto com um catalisador de hidrogenação e hidrogênio, em uma pressão que varia de 1 barra a 200 barras, e em uma temperatura variando de 100° a 290°C até uma conversão do glicerol entre 60% e 90% ser realizada. Mais preferivelmente, as condições de processo acarretam a pressão de contato para a hidrogenação variando de 1 a 20 barras.

A separação de álcool de C₁ a C₄ e água é preferivelmente realizada pela separação instantânea seletiva em temperaturas de mais de 60°C e menos de 300°C. Alternativamente, a separação de álcool de C₁ a C₄ e água pode ser realizada em um processo baseado na difusão térmica, como está descrito no pedido relacionado 10/420.047, em que por exemplo o reator-separador 102 é um reator de difusão térmica. Alternativamente, a água é adicionada antes da hidrogenação, pois a água promove a hidrogenação na presença de certos catalisadores.

A quantidade de matéria orgânica na matéria-prima alimentícia poliídrica é substancialmente dependente de gordura ou óleo em que o glicerol foi obtido. A matéria orgânica (que não é glicerol) é tipicamente derivada de ácido graxo. Um método para mitigar a matéria orgânica residual é através de filtragem. Alternativamente, é possível decantar orgânicos insolúveis a partir de glicerol em um separador de gravidade (não mostrado) a temperaturas entre 25 e 150°C. Quando necessário, o ponto instantâneo da mistura é preferivelmente aumentado para maior do que 100°C, através da separação instantânea de voláteis da mistura glicerol-água. Especificamente, o conteúdo de álcool alquila de C₁ a C₄ residual, na matéria-prima alimentícia, é liberado de maneira instantânea para alcançar as concentrações de matéria-prima alimentícia que são preferivelmente menos do que 1% de álcool de

alquila. Dependendo do álcool de alquila, o vácuo pode necessitar ser aplicado para alcançar a concentração de 1% de álcool de alquila.

A seguir estão as condições de reação preferidas para conversão para uso no processamento dessas matérias-primas alimentícias. Essas
5 são similares mas não exatamente as mesmas como +condições preferidas que foram anteriormente descritas para uso no reator- separador 102. A temperatura da reação é 150°C a 250°C. O tempo de reação é de 4 a 28 horas. São usados catalisadores heterogêneos conhecidos como sendo eficazes para a hidrogenação, tais como paládio, níquel, rutênio, cobre, zinco
10 de cobre, cromo de cobre e outros conhecidos na técnica. A pressão da reação é de 10^5 a 2×10^6 Pa (1 a 20 bar), mas pressões mais altas também funcionam. Na matéria-prima alimentícia poliídrica a água é preferivelmente de 0% a 50% em peso, e mais preferivelmente de 5 a 15% em peso de água.

As condições de reação preferidas provêm diversas vantagens
15 de desempenho. Operando a temperaturas de menos de 250°C reduzem drasticamente a quantidade de formação de subprodutos não pretendidos, por exemplo, onde concentrações de água mais baixas podem ser usadas sem formação de polímeros ou oligômeros. Além do mais, a operação em temperaturas próximas de 200°C, quando comparadas com as próximas a
20 300°C, provê uma volatilidade relativa aumentada de propileno glicol que facilita uma separação melhorada de propileno glicol da mistura de reação de glicerol. O uso de pressões mais baixas permite o uso de frascos de reação menos dispendiosos, por exemplo, quando comparados aos frascos de pressão alta que operam acima de cerca de $2,8 \times 10^6$ Pa (28 bar), ao mesmo
25 tempo também permitindo o propileno glicol destilar a partir da solução nessas temperaturas. Mesmo assim, algumas modalidades não estão limitadas ao uso em pressões de menos do que 2×10^6 Pa (20 bar), e podem de fato ser praticadas em pressões de hidrogênio muito altas. As condições do processo descrito são viáveis em pressões mais baixas (menos de 2×10^6 Pa (20
30 bar) enquanto que a maioria dos outros processos para produzirem produtos similares exigem pressões muito mais altas.

Através desses instrumentos, o glicerol pode também ser hidro-

genolizado para 1,2 e 1,3 propanodióis. O propanodiol de 1,3 pode ser opcionalmente separado dessa mistura pelos métodos conhecidos na ciência, e usado como um monômero enquanto o glicerol e os propanodióis remanescentes são preferivelmente usados como anticongelantes.

5 Exemplo 3

Modalidades de Reator de Leito Acondicionado

Um método de preparar acetol e propileno glicol a partir de glicerol inclui uma reação de fase de gás a uma temperatura variando de 150° a 280°C, em um reator de leito acondicionado. Em algumas modalidades essa
 10 temperatura é mais preferivelmente de 180°C a 240°C ou 250°C para evitar a degradação térmica dos produtos de reação. As reações descritas aqui a seguir ocorreram em um reator de leito acondicionado. As pressões no frasco de reação são preferivelmente de 2×10^3 a $2,5 \times 10^6$ Pa (0,02 a 25 bar), e em algumas modalidades essa pressão é mais preferivelmente entre 2×10^3 e
 15 10^6 Pa (0,02 e 10 bar). Mais preferivelmente, a pressão da reação existe dentro de uma faixa de 2×10^4 e $1,2 \times 10^5$ Pa (0,2 e 1,2 bar).

A figura 4 provê um diagrama de fluxo de bloco do equipamento do processo 400 incluindo um evaporador 426 para criar uma mistura de reação de vapor 427. Os componentes não voláteis 428 na alimentação poli-
 20 ídrica 104 são removidos do evaporador 426 em um modo contínuo ou de semibatelada. O evaporador 426 é particularmente eficaz para o processamento de glicerol bruto que contém sais em que, de outra maneira, os sais envenenam o catalisador. Uma matéria-prima alimentícia poliídrica 104, por exemplo, contém glicerol, é introduzida passo a passo, ou continuamente, no
 25 evaporador 426. A mistura de reação de vapor 427 prossegue para o reator de leito acondicionado 425 onde o catalisador heterogêneo promove a conversão de glicerol 104 em acetol e propileno glicol em reações sequenciais. A mistura do produto do vapor 430 prossegue para o condensador 431 onde um produto condensado é formado 432 e prossegue para o armazenamento
 30 de produto 433. O gás efluente pode ser disposto através de depuração ou vácuo 434.

A água é produzida como um subproduto de reação e pode ser

mantida com o produto de propileno glicol ou removida. A maior vantagem do processo atual sobre outros processos na literatura é a concentração muito baixa ou ausência de etileno glicol resultante ou do uso de catalisador de cromita de cobre ou da formação e purificação de acetol como um intermediário. O acetol pode ser prontamente purificado de qualquer etileno glicol antes da hidrogenação por destilação.

Os processos dessa operação podem ser mantidos em pressões abaixo de 10^5 Pa (1 bar), através do uso de uma fonte a vácuo preferivelmente conectada ao processo de condensação no fim do processo. No mais ideal do casos, o próprio condensador 431 pode manter pressões de menos de 1 barra; entretanto a partir de uma perspectiva prática, um vácuo é necessário para expelir quaisquer gases inertes (nitrogênio etc.) que possam se acumular no sistema.

O sistema de reação da figura 4 é eficaz devido produzir tanto acetol ou propileno glicol. A figura 5 provê um diagrama esquemático do equipamento de laboratório 500, mostrando uma variação desse equipamento 500 que inclui um evaporador 526 conectado ao reator de leito acondicionado 525. O efluente de vapor do reator de leito acondicionado 525 é condensado no condensador 531, através da ação de um banho de resfriamento para levar calor 538. O calor 540 é aplicado para o evaporador 526 para criar o reagente de vapor. Um vácuo 542 conectado ao condensador 531 literalmente expelle os vapores através do sistema e permite que a matéria-prima alimentícia de glicerol evaporar a temperaturas mais baixas do que aconteceria em pressão atmosférica. Um banho de óleo 534 mantém o reator de leito acondicionado 535 em uma temperatura predeterminada ou faixa de temperatura pelo fluxo de calor 542. O glicerol é carregado no evaporador 526 no início do experimento e pode ser adicionado através de uma alimentação auxiliar para o evaporador (não mostrado) durante o experimento. Uma alimentação de gás opcional 544 que contém nitrogênio e pode também conter hidrogênio é direcionada para o evaporador 526.

O equipamento do processo apresentado na figura 5 foi usado para reagir o glicerol sob várias condições. Diversas execuções foram feitas

usando o equipamento 500 de acordo com os materiais e condições reportados na Tabela 6. A reação G1 da Tabela 6 provê dados de conversão do exemplo sobre péletes cilíndricos de 3,3 mm de catalisador de cromita de cobre. A pressão dessa reação foi menos de 10^4 Pa (0,1 bar), e a temperatura cerca de 230°C. A reação G1 ilustra a eficácia da reação da fase de gás sobre um leito acondicionado do catalisador para produzir acetol em seletividade alta.

Tabela 6. Resumo de desempenhos de reator de leito de gás em reator de leito embebido.

RX/Data	Condições	Amos- tra	Acetol (%/PG em peso)	(% em peso)	Glicerina (% em peso)	Acetol+PG (% em peso)	Água (% em peso)	Área de sub- produto 10,77/ Área de padrão	Balanco total da massa (% em peso)
G1	Embalagem de catalisador	1	13,44	0,97	72,92	14,41	8,25	0,12	95,58
Antes 2005/9/29	(tamanho: 3"3mm) ~50-60g	2	13,43	1,08	77,88	14,51	8,07	0,11	100,46
	Control (Sem depuração de gás)	3	12,24	1,06	69,51	13,3	12	0,12	94,81
	Temp reator: 230 C								
	Pressão: 29,9 in-Hg (vac)								

Prova de Conceito - Funcionamento de reação de desidratação à pressão reduzida.

G2	Embalagem de catalisador (tamanho: 3"3mm) ~50-60g	1	19,01	1,88	70,70	20,69	5,86	0,10	97,25
Antes 2005/9/29		2	18,42	1,79	72,42	20,21	5,38	0,11	98,01
	Depuração de hidrogênio	3	16,24	1,56	75,50	17,80	5,21	0,10	98,51
	Temp reator: 230 C	4	15,81	1,62	75,87	17,43	4,97	0,11	98,27
	Pressão: 26 in-Hg (vac)								

**O experimento demonstra que a pressão parcial de hidrogênio reduz a formação de água e conduzindo a um melhor balanço de massa melhorado-melhor rendi-
mentos. Conversões mostraram-se maiores.**

G3	Embalagem de catalisador (tamanho: 3"3mm) ~50-60g	1	9,75	0,53	87,27	10,28	3,87	0,16	101,42
Antes 2005/9/29									
	Depuração de Nitrogênio								
	Temp reator: 230 C								
	Pressão: 26 in-Hg (vac)								

**O nitrogênio não foi tão bom quanto o hidrogênio baseado no maior teor de água da reação de nitrogênio. A água teórica é de 1 parte de água para quatro par-
tes de acetol (acetol + propilenoglicol). A água real é maior que a teórica. A realiação do pico de subproduto e do produto desejado é maior para esta corrida de
nitrogênio.**

Continuação

[illegible]

Essa corrida resume um mecanismo de alimentação diferente em que a alimento é colocado em uma placa de aquecimento para evaporá-la, como é introduzida. O método fornecido melhorou o controle experimental, porém não conduziu a uma nova visão sobre a reação.

[illegible]

Essas corridas são uma comparação repetida do uso de hidrogênio versus nitrogênio. O hidrogênio forneceu maiores rendimentos, mais propileno glicol, menos água adicional, e menos picos de residuais. A motivação para o aumento do uso de hidrogênio se deve ao fato de que a produção de PG necessita seqüenciar hidrogênio de algum lugar, e essa fonte só poderia ser outros produtos da glicarina ou álcool - levando à hipótese de que a adição de hidrogênio poderia aumentar o rendimento dos produtos desejados.

G6	Embalagem de catalisador	1	23,05	1,66	73,1	24,71	5,00	0,07	102,81
2005/10/5	(arranho: 9-40 malha) 50g-fresca	2	24,3	1,49	72,21	25,79	5,07	0,08	103,07
	Pesquisa								
	Depuração de hidrogênio								
	Temp reator: 230 C								
	Pressão: 27 in-Hg (vac)								

Essa corrida resume o impacto de usar catalisadores menores. A conversão aumentou em 50%.

G7	Embalagem de catalisador	1	44,74	2,4	37,49	47,14	12,00	0,06	96,63
2005/10/10	(laminha; 9-40 malha) 100g-fresco	2	42,56	2,3	38,01	44,86	9,83	0,07	92,8

Continuação

Depuração de hidrogênio						
Temp reator: 230 C						
Pressão: 27 m-Hg (vac)						

Essa execução resume o impacto de usar mais catalisadores menores. Duplicando a concentração de catalisadores, a conversão porém se duplicou em uma primeira aproximação, esta reação é de ordem-zero.

[illegible]

Essa execução resume o impacto de usar catalisadores ainda menores. Triplicando a concentração dos catalisadores (50 para 150 gramas) a conversão triplicou. A uma primeira aproximação, esta reação é de ordem zero.

[illegible]

O equilíbrio de massa de glicerina versus o produto formado é muito bom para este sistema.

G9	Embalagem de catalisador (lama- rho: 9-40 malha) 150g-100g usa-	1	62,35	7,51	6,25	69,86	18,57	0,00	94,68
2005/10/11	das 2, 50g usadas 1	2	64,28	5,03	7,24	69,31	18,89	0,00	95,44
		3	60,39	4,39	14,11	64,78	19,01	0,06	97,9
	Depuração de hidrogênio								
	Temp reator: 240 C								
	Temp de batelada de óleo 232 C								

Continuação

	Pressão: 27 in-Hg (vac)								
	Glicerina total reagida: 754,79g								
	Tota de produtos: 750,40g								
	Tempo de reação: 5 horas								
Essa execução prolongada mostra bom equilíbrio de massa entre a entrada de glicerina e a saída de produto. Uma discreta diminuição na conversão com o tempo, foi suposta como erro experimental.									
G10	Aceloi para PG com Depuração de H2 sobre uma LÂMINA QUENTE								
2005/10/14	Embalagem de catalisador (tamanho: 940 malha) 150g								
	Pressão: 27 em-Hg (vac), ¹ válvula fechada	53,4	22,53			5,42		81,35	
	Pressão: 20 em-Hg (vac), ² válvula aberta para manter a pressão	42,16	11,09			37,38		90,63	
	Pressão: 20 em-Hg (vac), ³ mais fluxo de H2 para manter a pressão	33,57	14,29			43,94		91,8	

Modalidades de Leito Acondicionado Melhoradas

Observou-se que o propileno glicol foi produzido no exemplo ilustrativo G1 da Tabela 6. Uma vez que a única fonte de hidrogênio para reagir com acetol (ou glicerol) para formar propileno glicol era de outra molécula de acetol ou glicerol, levantou-se a hipótese de que essa ausência de hidrogênio livre no sistema levou à depuração de hidrogênio a partir de glicerol e que essa depuração levou à subprodutos indesejáveis e perda no rendimento.

Para superar o problema com depuração de hidrogênio a partir de glicerol, uma quantidade pequena de hidrogênio foi introduzida no sistema. A figura 6 ilustra o equipamento de processo de reação de leito acondicionado preferido 600, com alimentação de hidrogênio 636, como uma modificação para o equipamento do processo da figura 4. A alimentação de hidrogênio 636 foi introduzida para o evaporador 426 uma vez que os diluentes de gás, além de serem úteis no acetol de hidrogenação, também promovem a evaporação de glicerol. Uma vez que o glicerol tem uma pressão de vapor de meros 15×10^4 Pa (0,15 bar) a 230°C , a superpressão de hidrogênio pode ser adicionada a essa pressão para aumentar a pressão toda - mas isto é principalmente possível se o glicerol é evaporado na presença de um gás como o hidrogênio. O condensador 431 condensa o acetol e o propileno glicol a partir de um gás não reagido. Embora o gás não reagido possa ser depurado 434, um loop de reciclo 640 pode ser usado para ressuprir o evaporador 426, reator de leito acondicionado 425, ou condensador 431 por arranjo seletivo das válvulas 642, 644, 646.

A reação G2 da Tabela 6 provê exemplo de dados de conversão ilustrando o impacto benéfico de uma alimentação de hidrogênio (depuração) 544 (vide figura 5) como a alimentação de hidrogênio 636 da figura 6, combinada com a alimentação de glicerol no reator de leito acondicionado 425. A pressão foi de $1,30 \times 10^4$ Pa (0,13 bar), e a temperatura foi 230°C . Um rendimento mais alto para acetol e propileno glicol foi observado.

As reações de desidratação desejadas produzem uma molécula de água para cada molécula de acetol (ou propileno glicol) que é formada. A

água presente com excesso disso indica desidratação em excesso e seletividades mais baixas. A relação do conteúdo real para o conteúdo de água teórico diminuiu de 2,3-3,6 para 1,07-1,17 como resultado do hidrogênio estar presente durante a reação de desidratação. Além disso, um pico de GC em 10,77 minutos é um subproduto. A relação dessa área de pico para as frações de massa do acetol e propileno glicol desejados diminuiu de 0,76-0,9 para 0,47-0,63 como resultado do hidrogênio estar presente durante a reação de desidratação.

Para confirmar que os resultados desejados eram resultados do hidrogênio, em vez de qualquer diluente no sistema, o experimento G3 foi realizado usando nitrogênio em vez de hidrogênio. A relação da água real para a teórica aumentou para 1,51 com o nitrogênio. Além disso, a relação do 10,77 de pico por minuto aumentou para 1,56.

Ambos os experimentos de diluente/depuração de hidrogênio e nitrogênio foram repetidos no experimento G5 com resultados e validação geralmente repetíveis sobre o benefício de usar hidrogênio como um diluente/depurador durante a reação de desidratação reação que forma principalmente acetol como um produto.

O processo preferido usa um diluente e reagente de hidrogênio 636 introduzido para o evaporador 426.

A seguir estão resumos dos experimentos sumarizados na Tabela 6 e o que os resultados indicam:

- O experimento G1 provê prova de conceito de desidratação por pressão baixa sobre um catalisador de leito acondicionado.
- O experimento G2 demonstra que a pressão parcial de hidrogênio reduz a formação de água e leva a um equilíbrio de massa melhorado - melhores rendimentos. As conversões parecem ser maiores.
- O experimento G3 demonstra que o nitrogênio não foi tão bom quanto o hidrogênio, com base no conteúdo de água mais alto da reação de nitrogênio reação. A água teórica é 1 parte de água para quatro partes de acetol (acetol + propileno glicol). A água real para esse experimento é consideravelmente maior do que a teórica. A relação do pico de subproduto

(10,77 minutos) para o produto desejado é maior para essa execução de nitrogênio.

5 • O experimento G4 demonstra uma abordagem de mecanismo de alimentação contínuo em que a alimentação é colocada sobre uma lâmina quente para evaporar a alimentação, enquanto ela é introduzida. O método provido melhorou o controle experimental mas não levou a um novo insight na reação.

10 • O experimento G5 provê uma comparação repetida do uso de hidrogênio versus nitrogênio. O hidrogênio proveu rendimentos mais altos, mais propileno glicol, menos água adicional, e menos picos de êmbolo. A motivação para um maior uso de hidrogênio foi pelo fato de que a produção de PG deve agarrar um hidrogênio de algum lugar, e que esse algum lugar só poderia ser outros produtos de glicerol ou acetol - levando à hipótese de que a adição de hidrogênio aumentaria o rendimentos dos produtos
15 desejados.

 • O experimento G6 resume o impacto de usar catalisador menor. A conversão aumentou em 50%.

 • O experimento G7 resume o impacto de usar catalisador ainda menor. Dobrando a massa do catalisador dobrou a conversão. Para
20 uma primeira aproximação, esta reação é de ordem zero.

 • O experimento G8 resume o impacto de usar catalisador ainda bem menor. Triplicando a massa do catalisador (50 para 150 gramas) triplicou a conversão. Para uma primeira aproximação, esta reação é de ordem zero.

25 • O experimento G9 resume um bom equilíbrio de massa de glicerol relativo aos produtos de reação.

 • O experimento G10 repete a execução de equilíbrio da massa de G9 ilustrando um bom equilíbrio de massa de glicerol versus produto fora. Uma ligeira diminuição na conversão com tempo foi considerada como
30 estando dentro do erro experimental.

 Experimentos validaram as conversões de mais de 95% para a conversão de glicerina em acetol. Em conversões de cerca de 98%, aproxi-

madamente 70% de acetol e 9% de propileno glicol estavam presentes no produto. O contato contínuo de ambos, hidrogênio e acetol, sobre o catalisador de cromita de cromo continuou a aumentar os rendimentos para propileno glicol.

5 Outras Modalidades de Leito Acondicionado

A figura 7 mostra um processo mais preferido de preparar propileno glicol a partir de glicerol.

A figura 7 provê um diagrama de fluxo de bloco do equipamento de processo 700 incluindo alimentações de glicerol (ou polídrlica) 704 e hidrogênio 736. O hidrogênio é posto em contato com o glicerol em um evaporador 726 operado entre cerca de 200 e 250°C, que promove a evaporação de glicerol para formar um efluente de reator de vapor 727. Um primeiro reator de leito acondicionado 725 converte glicerol para acetol com alguma formação de propileno glicol.

Se o hidrogênio estiver presente, o acetol reagirá com hidrogênio para formar propileno glicol no primeiro reator de leito acondicionado 725. Em pressões parciais de hidrogênio baixas, cerca de 10^4 Pa (0,1 bar) de acetol é predominantemente formada. Em pressões de hidrogênio mais altas, mais propileno glicol é formado. A formação de acetol é predominantemente de taxa limitada. A reação de acetol para propileno glicol é rápida em relação à reação de glicerol para acetol; entretanto, a reação de acetol para propileno glicol é de equilíbrio limitado. Uma vez que a reação de acetol para propileno glicol é de equilíbrio limitado, a reciclagem de acetol é útil para maximizar a produção de propileno glicol. A destilação pode ser usada para concentrar o acetol a partir do fluxo de produto para reciclar para o evaporador ou outros locais antes do reator.

Um método de operar o processo da figura 7 é adicionar mais hidrogênio ao fluxo 741 por meio do qual o acetol é principalmente formado no primeiro reator de leito acondicionado 725, e o propileno glicol é principalmente formado no segundo reator de leito acondicionado 738.

A reação de desidratação no primeiro reator de leito acondicionado 725 é altamente exotérmica. Por exemplo, o calor da reação aumenta-

rá o glicerol, inicialmente em 200°C, para acetol a 414°C em 100% de conversão e sem qualquer solvente/diluyente. As temperaturas mais altas levam a um perda de produção e geração de subprodutos indesejáveis. O calor deve ser continuamente ou passo a passo removido da mistura de reação

5 para manter as temperaturas abaixo de 250°C, preferivelmente abaixo de 230°C, e mais preferivelmente abaixo de 220°C.

A mistura é preferivelmente resfriada para cerca de 220°C em um trocador de calor 740, antes da hidrogenólise 741 no reator de leito acondicionado dois 738. O reator dois 738 é preferivelmente um reator de leito acondicionado. O catalisador de cromita de cobre é eficaz no reator dois;

10 entretanto, outros catalisadores de hidrogenação podem também ser usados tais como o catalisador de Raney-niquel. A reação de hidrogenólise é também altamente exotérmica.

Embora altas conversões sejam possíveis para ambas as reações de desidratação e hidrogenólise, um separador 745 é usado para adicionalmente purificar o produto 733.

15

Preferivelmente, o reator 1 efluente 730 e o reator 2 efluente 739 são reciclados 742/743 junto com os 747 superiores do separador 745. Um soprador 744 é usado para superar as quedas de pressão para a reciclagem. Se a parte superior do separador 747 é um líquido, ele é bombeado em vez de comprimido. Os fluxos de reciclagem quente 742/743 podem ter temperaturas até 300°C e reduzir ou eliminar a necessidade de adição de calor auxiliar para o evaporador 726. Essa troca de calor e evaporação de contato direto é muito eficaz. Esses fluxos de reciclagem servem para a finalidade de

20

25 adição, provendo capacidade de calor adicional para os efluentes de reator 727/741, e essa capacidade de calor adicional minimiza os aumentos de temperatura nos reatores. Minimizar os aumentos de temperatura maximiza os rendimentos de acetol e propileno glicol.

Os vapores reciclados 742/743/747 acrescentam pressões parciais adicionais de acetol, água, e propileno glicol; combinados, esses podem adicionar de 2×10^4 a $1,2 \times 10^5$ Pa (0,2 a 1,2 bar) de pressão parcial. O fluxo de reciclagem 1042 tem a vantagem de prover calor para o evaporador

30

1026, mas tem a desvantagem de aumentar o tempo de residência de acetol que pode degradar o acetol. O fluxo de reciclagem tem vantagens associadas ao fornecimento de calor para o evaporador. O fluxo de reciclagem 1047 pode ser enriquecido em hidrogênio como uma reciclagem que é vantajosa para a reação, mas não é vantajosa para prover calor para o evaporador. A pressão total correspondente no evaporador e as operações da unidade de fluxo descendente é cerca de 3×10^4 a $1,5 \times 10^5$ Pa (0,3 a 1,5 bar). A pressão preferida é cerca de 1,1 barra de tal modo que cerca de 3×10^4 Pa (0,3 bar) é glicerol e hidrogênio de alimentação fresca, cerca de 4×10^4 Pa (0,4 bar) é hidrogênio reciclado, e cerca de 4×10^4 Pa (0,4 bar) é vapor d'água reciclado - os trocadores de calor são preferidos para recuperar o calor dos produtos de reação quentes dentro do evaporador e vapores reciclados para o evaporador.

Devido à natureza exotérmica de ambas as reações, de desidratação e hidrogenólise, o controle da temperatura é mais importante. Os meios preferidos para controlar a temperatura é usar água e hidrogênio reciclados como diluentes em combinação com trocadores de calor entre um primeiro e um segundo reator. Mais de dois reatores é opcional. Além disso, o uso de disparos frios de propileno glicol ou água em qualquer reator 1025/1038 ou do trocador de calor entre os reatores 1040. Por exemplo, disparos frios de propileno glicol a partir do fluxo de produto 1046 podem ser usados para manter as temperaturas em menos de 250°C em todo o sistema.

A Tabela 7 e a figura 8 mostram o impacto de temperatura e pressão sobre a relação de propileno glicol para acetol no produto para uma reação em um tempo de residência ligeiramente mais demorado do que é necessário para reagir completamente o glicerol todo. A Tabela 7 resume a relação do propileno glicol para o acetol em que o propileno glicol foi usado como o alimento (sem glicerol no sistema). O fato do propileno glicol reagir para formar acetol totalmente confirma que essa reação é de equilíbrio limitado. O fato de que o dianteiro (glicerol como reagente) e o traseiro (propileno glicol é o reagente) produzem essencialmente as mesmas relações de

propileno glicol a temperaturas e pressões similares, indica que a reação de acetol para propileno glicol é predominantemente de equilíbrio limitado em vez de taxa limitada.

Tabela 7. Efeito de Temperatura e Pressão sobre a Formação de Propileno Glicol a partir de Glicerol. *

Temperatura do Reator [°C]	Pressão de Descarga-mento [bar]	Acetol [% em peso]	PG [% em peso]	[PG:Acetol] Pro- porção de Massa]	Temperatura do Reator [K]	1000/T empe- ratura [K]	Log [PG:Proporção de Massa de Acetol]
220	10 ⁵ Pa (1)	26,00	50,84	1,96	493	2,03	0,29
220	10 ⁵ Pa (1)	18,58	47,29	2,55	493	2,03	0,41
238	10 ⁵ Pa (1)	20,29	27,31	1,35	511	1,96	0,13
241	10 ⁵ Pa (1)	24,45	27,73	1,13	514	1,94	0,05
240	10 ⁵ Pa (1)	29,70	31,35	1,06	513	1,95	0,02
220	2x10 ⁵ Pa (2)	22,64	56,31	2,49	493	2,03	0,40
220	2x10 ⁵ Pa (2)	17,56	63,71	3,63	493	2,03	0,56
220	2x10 ⁵ Pa (2)	18,34	65,75	3,59	493	2,03	0,55
221	2x10 ⁵ Pa (2)	16,60	56,51	3,40	494	2,02	0,53
220	2x10 ⁵ Pa (2)	12,74	51,20	4,02	493	2,03	0,60
221	2x10 ⁵ Pa (2)	14,88	49,38	3,32	494	2,02	0,52
237	2x10 ⁵ Pa (2)	23,35	35,53	1,52	510	1,96	0,18
236	2x10 ⁵ Pa (2)	19,91	40,56	2,04	509	1,96	0,31
240	2x10 ⁵ Pa (2)	18,85	31,80	1,69	513	1,95	0,23
220	4x10 ⁵ Pa (4)	10,50	69,47	6,62	493	2,03	0,82
220	4x10 ⁵ Pa (4)	12,55	65,83	5,25	493	2,03	0,72
240	4x10 ⁵ Pa (4)	6,95	30,91	4,45	513	1,95	0,65
240	4x10 ⁵ Pa (4)	12,12	51,36	4,24	513	1,95	0,63

* Para essas reações, a pressão total é predominantemente compreendida de hidrogênio em que a relação molar de hidrogênio para álcool é cerca de 13:1.

A figura 8 ilustra os dados da Tabela 7 como pressão dependente da reação de glicerol para propileno glicol, a tem-
 peraturas de 220°C, e 240°C.

Tabela 8. Efeito de Temperatura e Pressão na Formação de Acetol a partir de Propileno Glicol.*

Temperatura do Reator [°C]	Pressão de Descar- regamento [b·1/r]	Acetol [% em peso]	PG [% em peso]	[PG:Acetol Propor- ção de Massa]	Temperatura do Reator [K]	1000T _{em- peratura} [K]	Log [PG:Proporção de Massa de Acetol]
203	10 ⁵ Pa (1)	34,27	39,16	1,14	512,15	1,95	0,06
239							
202	10 ⁵ Pa (1)	21,33	72,40	3,39	475,15	2,10	0,53
237	10 ⁵ Pa (1)	34,56	34,67	1,00	510,15	1,96	0,00
177	2x10 ⁵ Pa (2)	6,39	88,90	13,91	450,15	2,22	1,14
181	2x10 ⁵ Pa (2)	11,07	85,55	7,73	454,15	2,20	0,89
184	2x10 ⁵ Pa (2)	11,06	87,84	7,94	457,15	2,19	0,90
181	2x10 ⁵ Pa (2)	11,6	87,06	7,51	454,15	2,20	0,88
182	2x10 ⁵ Pa (2)	11,03	89,24	8,09	455,15	2,20	0,91
183	2x10 ⁵ Pa (2)	10,15	92,22	9,09	456,15	2,19	0,96
207	2x10 ⁵ Pa (2)	15,58	75,00	4,81	480,15	2,08	0,68
220	2x10 ⁵ Pa (2)	18,19	63,25	3,48	493,15	2,03	0,54
216	2x10 ⁵ Pa (2)	17,25	61,20	3,55	489,15	2,04	0,55
237	2x10 ⁵ Pa (2)	35,1	36,08	1,03	510,15	1,96	0,01
240	2x10 ⁵ Pa (2)	23,61	43,64	1,85	513,15	1,95	0,27
242	2x10 ⁵ Pa (2)	21,77	36,54	1,68	515,15	1,94	0,22
204	4x10 ⁵ Pa (4)	10,35	80,10	7,74	477,15	2,10	0,89
239	4x10 ⁵ Pa (4)	21,91	58,34	2,66	512,15	1,95	0,43
197	4x10 ⁵ Pa (4)	5,8	94,01	16,21	470,15	2,13	1,21
242	4x10 ⁵ Pa (4)	11,29	34,45	3,05	515,15	1,94	0,48
242	4x10 ⁵ Pa (4)	20,96	52,45	2,50	515,15	1,94	0,40
241	4x10 ⁵ Pa (4)	9,15	41,65	4,55	514,15	1,94	0,66
240	4x10 ⁵ Pa (4)	13,02	39,51	4,57	513,15	1,95	0,66
240	4x10 ⁵ Pa (4)	13,63	55,59	4,08	513,15	1,95	0,61

* Para essas reações, a pressão total é predominantemente compreendida de hidrogênio em que a relação molar de hidrogênio para os álcoois é cerca de 13:1.

Uma vez que a conversão de acetol em propileno glicol é de equilíbrio limitado, os tempos de residência da reação, que são mais longos do que ela gasta para reagir o glicerol, não são vantajosos para formar mais propileno glicol. De fato, em tempos de residência mais longos, as concentrações do produto diminuem quando o acetol e/ou o propileno glicol continuam a reagir para formar subprodutos indesejáveis. Como os dados nas Tabelas 7 e 8 indicam, pressões mais altas 4×10^5 Pa (4 bar) em vez de 10^5 Pa (1 bar) e temperaturas mais baixas (220°C em vez de 240°C) tendem a favorecer a formação de propileno glicol. Essas tendências são totalmente consistentes com a natureza exotérmica da hidrogenação de acetol para formar propileno glicol, e o fato de que essa reação resulta em uma redução no total de mols no sistema (dois mols, cada um de hidrogênio e acetol, reagem para formar um mol de propileno glicol).

- A Tabela 9 resume os dados de conversão em um reator de 15 pés carregado com 760 e 1160 gramas de catalisador de cromo cobre de péletes 3 X 3 mm. As reações foram avaliadas com glicérol evaporado a 230°C. Por controlar o vácuo na saída do sifão frio (condensador), a pressão do sistema foi capaz de ser operada a 0,686, 0483 e 0,203 m (27, 19, e 8 polegadas) de mercúrio *in vacuum* $7,4 \times 10^3$, $3,4 \times 10^4$ e $7,1 \times 10^4$ Pa (0,074, 0,34, e 0,71 bar) de pressão absoluta). Esse aumento na pressão provoca a pressão parcial e faz o excesso estequiométrico de hidrogênio crescer.

Tabela 9. Resumo de 0,01 m(0,5 polegada) I.D desempenhos de reatores de fase em "cobra" (tubo de aço flexível, de leito acondicionado).

Data	Condições	Amostra	Acetol (% em peso)	PG (% em peso)	Glicerina (% em peso)	Acetol+ PG (% em peso)	Water (% em peso)	(Desconhe- cido % em peso)	Equilíbrio de Massa total (% em peso)
G11	Dirigir Glicerina para PG com Depuração H2								
10/22/2005	Embalagem (tamanho: 3"3mm) 760g	Catalisador							
Cobra	Depuração de hidrogênio								
	Temp do reator: 240 C								
Aumento	Pressão: 27 em-Hg (vac)	1	55,13	13,91	10,88	69,04	16,4		96,32
H2 fluxo	Pressão: 19 em-Hg (vac)	2	42,41	23,88	18,23	66,29	16,06		100,58
G12	Dirigir Glicerina para PG com Depuração H2								
10/24/2005	Catalisador packing (tamanho: 3"3mm) 1160g								
Cobra	Depuração de hidrogênio								
	Temp do reator: 240 C								
Aumento	Pressão: 27 em-Hg (vac)	1	46,88	6,44	0	53,32	23,91	24,7	77,23
H2 fluxo	Pressão: 19 em-Hg (vac)	2	40,44	17,19	0	57,63	22,3	16,6	79,93

Continuação

Data	Conditions	Atmos- tra	Acetol	PG	Glicerina	Acetol+	Water	(Desconte-	Equilíbrio de massa total
			(% em peso)	(% em peso)	(% em peso)	PG (% em peso)	(% em peso)	cido % em peso)	
Aumento H2 fluxo	Pressão: 8 em-Hg (vac)	3	36,63	37,1	0	73,73	18,18	9,3	91,91

G13 **Dirigir Glicerina para PG com
Depuração H2**

26/10/2005 **Embalagem do catalisador
Cobra** packing (tamanho: 3*3mm)
1160g

Depuração de hidrogênio
Temp do reator: 230 C

Aumento H2 fluxo	Pressão: 27 in-Hg (vac)	1	58,56	5,58	0	64,14			64,14 excluindo água
Aumento H2 fluxo	Pressão: 19 em-Hg (vac)	2	44,94	25,07	0	70,01			70,01 excluindo água
Aumento H2 fluxo	Pressão: 8 em-Hg (vac)	3	32,33	38,71	0	71,04			71,04 excluindo água

G14 **Direct Glicerina to PG with H2
Depuração**

10/25/2005 **Catalisador packing (ta-
Cobra** manho: 3*3mm) 1160g

Depuração de hidrogênio
Temp do reator: 220 C

Aumento H2 fluxo	Pressão: 27em-Hg (vac)	n	n	n	n	n	n	n	n
Aumento H2 fluxo	Pressão: 19 em-Hg (vac)	1	44,58	29,9	0	74,48	19,71		94,19
Aumento H2 fluxo	Pressão: 8 em-Hg (vac)	2	32,14	53,37	0	85,51	15,92		101,43

Continuação

Data	Condições	Amos- tra	Acetol (% em peso)	PG (% em peso)	Glicerina (% em peso)	Acetol+ PG (% em peso)	Water (% em peso)	(Desconhe- cido % em peso)	Equilíbrio de massa total (% em peso)
G15	Dirigir Glicerina para PG com Depuração H2								
10/26/2005	Catalisador packing (ta- manho: 3"3mm) 1160g								
Cobra	Depuração de hidrogênio Temp do reator: 210 C								
Aumento H2	Pressão: 27 em-Hg (vac)	1	58,91	10,18	3,26	69,09			72,35
fluxo									excluido água
Aumento H2	Pressão: 19 em-Hg (vac)	2	44,2	28,92	4,3	73,12			77,42
fluxo									excluido água
Aumento H2	Pressão: 8 em-Hg (vac)	3	32,56	41,33	8,39	73,89			82,28
fluxo									excluido água
G16	Dirigir Glicerina para PG com Depuração H2								
10/26/2005	Catalisador packing (ta- manho: 3"3mm) 1160g								
Cobra	Depuração de hidrogênio Temp do reator: 200 C								
Aumento H2	Pressão: 27 em-Hg (vac)	1	56,13	3,53	2,11	59,66			61,77
fluxo									excluido água
Aumento H2	Pressão: 19 em-Hg (vac)	2	38,42	31,13	3,78	69,55			73,33
fluxo									excluido água
Aumento H2	Pressão: 8 em-Hg (vac)	3	28,54	41,8	9,93	70,34			80,27
fluxo									excluido água

Como visto pelos dados G11 até G16, em cada exemplo o aumento na pressão de hidrogênio resultou em melhor conclusão do equilíbrio da massa (seletividade mais alta) e conversões mais altas de acetol para propileno glicol. A 240°C, a seletividade para acetol/propileno glicol foi mais baixa do que a 220°C - a essa temperatura mais alta mais picos de "êmbolo" estavam no GC indicando que o produto estava perdido para produtos laterais indesejáveis. A seletividade aumentou tão progressivamente quando a temperatura foi diminuída de 240°C (G12) para 230°C (G13) para 220°C (G14). A 210°C (G15) e 200°C (G16), a conversão de glicerina foi menos de 100%. A temperatura ideal é próxima a 220°C.

A operação preferida do evaporador é a uma temperatura próxima a 230°C, e o contato da glicerina com os gases é tal que a glicerina alcança uma pressão parcial de cerca de $1,5 \times 10^4$ Pa (0,15 bar). Uma adição estequiométrica preferida de alimentação de hidrogênio 1036 acrescentará um pressão parcial adicional de cerca de 0,15 barras ou mais de hidrogênio.

É possível operar um sistema de dois reatores de tal maneira que o acetol é predominantemente formado no primeiro reator, e o acetol é predominantemente convertido em propileno glicol no segundo reator. O primeiro reator poderá ser um reator de destilação reativa operado em pressões mais baixas ou poderá ser um reator de leito acondicionado operado em pressões mais baixas. Existe pouca vantagem para usar pressões mais altas no primeiro reator, se o objetivo é formar acetol; o acetol é preferivelmente produzido a partir de um processo operado em uma pressão de menos de 5×10^5 Pa (5 bar). Pressões mais altas são preferidas para a hidrogenação de acetol em propileno glicol; para esta, a pressão preferida é maior do que $2,5 \times 10^6$ Pa (25 bar) e o acetol pode estar presente como uma fase líquida nessas pressões altas. Quando líquidos estão presentes, pressões mais altas são preferidas, de pelo menos 10^5 a 5×10^7 Pa (1 bar até 500 bar) ou mais altas. Se o acetol líquido está presente no reator, o reator é preferivelmente um reator de batelada de pasta fluida, reator de leito de fio d'água, e reator "teabag". A temperatura para a hidrogenação é preferivelmente menos do que 220°C. Um reator de fase de leito acondicionado pode também

ser usado para a conversão de acetol em propileno glicol.

A vantagem de usar um reator em que o acetol é um líquido para converter acetol em propileno glicol é que o produto líquido pode ser seletivamente removido (ao contrário do hidrogênio) do ambiente de reação. Isto
5 pode reduzir os custos de separação e os custos de reciclagem de hidrogênio. Uma vantagem adicional é que as pressões altas e as temperaturas mais baixas (menos de 220°C) podem substancialmente superar as limitações de equilíbrio da hidrogenação de acetol em propileno glicol. A vantagem de usar um reator de leito acondicionado de fase de gás é que pressões mais baixas
10 são requeridas. Uma vantagem adicional de usar um reator de leito acondicionado de fase de gás é que a formação do subproduto tende a ser promovida em fases líquidas - especialmente a formação de alcatrão.

Como uma alternativa para o sistema de dois reatores, é possível formar o propileno glicol em um único reator operando esse reator com
15 suficiente hidrogênio presente. As Tabelas 7 e 8 ilustram como 10^5 a 4×10^5 Pa (1 a 4 bar) de pressão de hidrogênio são suficientes para a seletividade alta. Os dados claramente extrapolam para a formação favorável de acetol em pressões de hidrogênio mais baixas (correspondendo a pressões parciais mais baixas de hidrogênio) e formação favorável de propileno glicol em
20 pressões mais altas (correspondendo a pressões parciais de hidrogênio altas).

Alternativamente, é possível usar um sistema de dois reatores em que o primeiro reator é operado para promover a conversão de glicerol predominantemente em propileno glicol, e o segundo reator é operado a
25 temperaturas mais baixas que criam equilíbrio favorável para conversões adicionais de acetol em propileno glicol. Aqui, o primeiro reator preferivelmente tem temperaturas de reação maiores do que 200°C e o segundo reator preferivelmente tem temperaturas de menos do que 220°C. Preferivelmente a concentração de glicerol que entra no segundo reator é menos da
30 metade da concentração de glicerol que entra na primeira etapa de reação. Mais preferivelmente, a primeira etapa de reação tem temperaturas de reação maiores do que 210°C e a segunda etapa de reação tem temperaturas

de menos de 210°C.

Para as reações de fase de gás operadas em pressões moderadas (menos de $2,5 \times 10^6$ Pa (25 bar)), é importante evitar a formação de líquidos. Os líquidos exibem taxas aumentadas de formação de subprodutos. Em
5 uma dada pressão, existe uma temperatura mínima abaixo daquelas que formam líquidos. Essa temperatura é uma função da composição. O menor componente volátil é glicerol, e portanto, as maiores concentrações de glicerol necessitam operar em temperaturas mais altas, conseqüentemente, em um sistema de dois reatores, o primeiro reator é operado a uma temperatura
10 mais alta porque o primeiro reator tem a concentração de glicerol mais alta.

A pressão parcial de glicerol é o parâmetro chave a ser seguido e controlado para evitar a formação de líquidos no reator de leito acondicionado de fase de gás. A pressão parcial de glicerol deve ser mantida abaixo da pressão parcial de ponto de condensação de glicerol. A pressão parcial
15 do ponto de condensação de glicerol é definida como a pressão parcial de glicerol abaixo da qual não se forma condensado e na qual um condensado é formado contendo glicerol- essa definição subentende que as relações do glicerol livre de todos os outros componentes no sistema permanece constante, e a temperatura é constante como a pressão parcial de glicerol é au-
20 mentada até que o condensado seja formado. Sendo definida dessa maneira, a pressão parcial de ponto de condensação do glicerol é um estado de propriedade que é uma função da temperatura e da concentração de glicerol livre de outros componentes no gás.

Os processos preferidos dessa modalidade têm uma pressão
25 parcial de glicerol menor do que a pressão parcial do ponto de condensação do glicerol na mistura de reação, e maior do que um quarto da pressão parcial do ponto de condensação na mistura da reação. Mais preferivelmente, a pressão parcial de glicerol é maior do que a metade da pressão parcial do ponto de condensação na mistura da reação. A temperatura da reação é
30 preferivelmente abaixo de 230°C porque em temperaturas mais altas, a formação do subproduto é favorecida. Quando a temperatura fica muito baixa (tal como 180°C), a pressão do ponto de condensação do glicerol torna-se

tão baixa que a produtividade operacional pode se tornar muito baixa para ser economicamente viável. Além disso, a temperaturas mais baixas, a desidratação de glicerol torna-se mais lenta, levando ainda a aumentar os tamanhos de reator.

- 5 A pressão parcial de glicerol é aproximadamente a fração de mol de glicerol na fase de gás vezes a pressão total. Além do mais, para glicerol relativamente puro em um gás que está entrando no reator, a condensação formada na pressão do ponto de condensação do glicerol é relativamente glicerol puro. Em consequência, no ponto de condensação, para uma boa
- 10 aproximação, $y^{\text{D8W}}_{\text{Glyc}} P = P^{\text{Sat}}_{\text{Glyc}}$ - em que $y^{\text{D8W}}_{\text{Glyc}}$ é a fração de mol do ponto de condensação de glicerol na fase de gás, P é a pressão total, e $P^{\text{Sat}}_{\text{Glyc}}$ é a pressão de saturação de glicerol puro na temperatura do sistema. A fração de mol do ponto de condensação de glicerol é a máxima que pode ser mantido na fase de gás. A Tabela 10 resume as frações de mol do ponto
- 15 de condensação a 10^5 , 10^6 , 10^7 Pa (1, 10, e 100 bar) de pressão total.

Tabela 10. Frações de mol máximas de glicerol no sistema à temperatura indicada acima cujos líquidos vão se formar no sistema.

T (°C)	Pressão do Vapor de Glicerol (bar)	Máximo y_{Glyc} (Ponto de condensação) @ 10^5 Pa (1 bar)	Máximo y_{Glyc} (Ponto de conde- sação) @ 10^7 Pa (10 bar)	Máximo y_{Glyc} (Ponto de condensação) @ 10^7 Pa (100 bar)
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

- Se a alimentação de reator de um reator de fase de gás é compreendida principalmente de hidrogênio e glicerol, em pressões mais altas e
- 20 temperaturas mais baixas, quantidades extremamente grandes de hidrogênio necessitam ser removidas do produto. Se esse hidrogênio não deve ser perdido, ele necessita ser reciclado. Essa reciclagem pode ser muito dispendiosa. Frações de mol razoavelmente maiores a temperaturas mais altas são problemáticas, porque os subprodutos rapidamente se formam a temperatu-
- 25 ras maiores do que cerca de 230°C . Uma análise do sistema revela aquelas condições preferidas para a reação de glicerol de fase de gás. A otimização

também balanceia o equilíbrio mais favorável versus temperatura baixa para alcançar taxas de reação altas (temperaturas mais altas) sem formação de subproduto alto (temperatura mais baixa). A otimização também equilibra o mais- favorável equilíbrio e reduz a formação de subproduto (pressão mais alta) com a manutenção de concentrações razoavelmente altas de glicerol na alimentação (pressão mais baixa). Para a reação de fase de gás, as condições ideais para a conversão de glicerol, sem formação de sub- produto, tende a ser de 210 a 230°C e 2×10^5 a 10^6 Pa (2 a 10 bar).

É possível operar reatores de fase de gás em concentrações muito baixas de glicerol com o hidrogênio predominantemente restante; entretanto, uma desvantagem dessa abordagem é que o hidrogênio rapidamente carrega o glicerol através do reator de leito acondicionado, levando a uma produtividade de catalisador baixa e custos de catalisador altos. A figura 9 e a Tabela 11 resumem o impacto da relação molar de hidrogênio para o glicerol sobre a produtividade do catalisador (medida em gramas de propileno glicol produzido por hora por grama de catalisador no reator de leito acondicionado). A produtividade máxima do catalisador é em uma fração de mol de glicerol logo abaixo da fração de mol do ponto de condensação de glicerol. As concentrações preferidas de glicerol, previamente indicadas expressas em termos de pressão parcial, indiretamente especificam as proporções molares preferidas - a especificação da pressão parcial é independente da pressão total do sistema. Todos os dados são de 10^5 a 4×10^5 Pa (1 a 4 bar) de pressão total com a maior parte dos dados a 2×10^5 Pa (2 bar) de pressão.

Tabela 11. Efeito de H₂ Proporção em mol do glicerol sobre a produtividade do catalisador para o glicerol para a reação de propileno glicol.

Temperatura do Reator [°C]	Pressão de Descarregamento [bar]	Taxa de fluxo de Hidrogênio [L/min]	Taxa de fluxo de Glicerina [g/hr]	H ₂ :Glyc [mol:mol]	Taxa de fluxo do Produto [g/hr]	PG [% em peso]	Produtividade do Catalisador [g PG/g cat]
220	10 ⁵ Pa(1)	16,7	500,0	8,83	473,88	50,84	0,37
220	10 ⁵ Pa(1)	22,1	90,0	70,98	70,20	47,29	0,05
220	2x10 ⁵ Pa(2)	36,2	226,2	42,26	195,43	56,31	0,17
220	2x10 ⁵ Pa(2)	24,7	90,0	192,17	28,74	63,71	0,03
220	2x10 ⁵ Pa(2)	24,7	90,0	106,82	51,92	65,75	0,05
221	2x10 ⁵ Pa(2)	5,0	201,6	7,02	185,00	56,51	0,16
220	2x10 ⁵ Pa(2)	5,0	127,2	12,14	99,96	51,20	0,08
221	2x10 ⁵ Pa(2)	5,0	127,2	12,40	97,68	49,38	0,07
220	4x10 ⁵ Pa(4)	29,9	226,2	26,72	258,84	69,47	0,28
220	4x10 ⁵ Pa(4)	22,1	500,0	13,70	386,76	65,83	0,39
238	10 ⁵ Pa(1)	2,5	99,5	8,78	71,56	27,31	0,03
241	10 ⁵ Pa(1)	2,5	99,5	6,58	99,90	27,73	0,04
240	10 ⁵ Pa(1)	5,0	198,0	6,83	191,23	31,35	0,09
237	2x10 ⁵ Pa(2)	5,0	198,0	9,91	125,00	35,53	0,07
236	2x10 ⁵ Pa(2)	5,0	198,0	9,79	126,80	40,56	0,08
240	2x10 ⁵ Pa(2)	5,0	198,0	7,52	170,80	31,80	0,08
240	4x10 ⁵ Pa(4)	5,0	198,0	12,70	95,23	30,91	0,05
240	4x10 ⁵ Pa(4)	10,0	390,6	7,63	336,24	51,36	0,27

É possível operar a reação de fase de gás em pressões mais altas com seletividade alta, certificando-se de que a pressão parcial de glicerol não excede a pressão parcial do ponto de condensação do glicerol. A vantagem dessa abordagem é usar as pressões de hidrogênio altas para empurrar o equilíbrio de acetol para propileno glicol e possivelmente reduzir a necessidade de algumas operações da unidade de purificação do produto, e possivelmente eliminar a necessidade de reciclar o acetol. Aqui, um processo para converter glicerol em um produto de seletividade alta para propileno glicol e de seletividade baixa em etileno glicol, preferivelmente inclui uma reação por: contatar uma mistura de reação de fase de gás não contendo líquido e contendo uma pressão parcial de glicerol entre 10^3 e 5×10^4 Pa (0,01 e 0,5 bar) de glicerol, e uma pressão total entre $2,5 \times 10^6$ e 5×10^7 Pa (25 e 500 bar) com um catalisador heterogêneo a uma temperatura entre 150°C e 280°C para um intervalo de tempo de reação entre 0,01 a 60 segundos. O catalisador sólido preferivelmente contém um elemento dos subgrupos a partir do Grupo I, Grupo VI, e/ou Grupo VIII da Tabela Periódica. Preferivelmente, a pressão parcial de glicerol é menor do que a pressão parcial do ponto de condensação do glicerol na mistura da reação, e maior do que um quarto da pressão parcial do ponto de condensação da reação. Mais preferivelmente, o processo da reivindicação 72, em que a pressão parcial de glicerol é maior do que a metade da pressão parcial do ponto de condensação na mistura da reação.

Um reator de fase de gás pode ser usado para produzir acetol em que as pressões além de 10^5 Pa (1 bar) têm pouca vantagem - pressões mais baixas do que uma barra podem apresentar um risco se o ar vazar para dentro do sistema. Aqui, um processo para converter glicerol em um produto de seletividade alta para uma mistura de acetol e propileno glicol, e seletividade baixa para etileno glicol preferivelmente inclui uma reação compreendendo: contatar uma mistura de reação de fase de gás, não contendo líquido e contendo uma pressão parcial de glicerol entre 10^3 e 5×10^4 Pa (0,01 e 0,5 bar) de glicerol e uma pressão parcial de hidrogênio entre 10^3 e 5×10^5 Pa (0,01 e 5 bar) de hidrogênio, com um catalisador heterogêneo a uma tempe-

ratura entre 150°C e 280°C para um intervalo de tempo de reação entre 0,01 a 60 segundos. O catalisador de sólidos preferivelmente contém um elemento de sub-grupos a partir de Grupo I, Grupo VI, e/ou Grupo VIII. Preferivelmente, a pressão parcial de glicerol é menos do que pressão parcial do ponto de condensação de glicerol na mistura de reação, e maior do que um quarto da pressão parcial do ponto de condensação na mistura de reação. Mais preferivelmente, o processo da reivindicação 72 em que a pressão parcial de glicerol é maior do que a metade da pressão parcial do ponto de condensação na mistura da reação. A leve quantidade de hidrogênio no sistema reduz a formação de subprodutos.

A 220°C e 10^5 e 2×10^5 Pa (1 a 2 bar) de pressão, o carregamento de catalisador mais preferido no reator é cerca de 4 gramas de catalisador por grama de propileno glicol produzido por hora (uma proporção de 4:1). Proporções de 1 :0,4 a 1 :0,05 são preferidas. Carregamentos de catalisador mais altos nas pressões parciais preferidas de glicerol anteriormente indicadas podem levar à perda excessiva do produto para subprodutos.

Uso de Neutralização de Base em Processo Acabado

Os subprodutos de reação a partir da reação da fase de gás incluem ésteres de propileno glicol e etileno glicol múltiplos. O etileno glicol é às vezes observado em concentrações de menos de 2%. Um método de purificar o produto de reações é converter os ésteres de volta para propileno glicol e etileno glicol (junto com o ácido correspondente) usando uma base (a reação é eficaz a temperatura ambiente como também a temperaturas mais altas que a temperatura ambiente). Após essa reação de hidrólise, os glicóis podem ser evaporados/destilados a partir do sal formado da reação de base com o ácido do éster. Os glicóis podem então ser purificados por destilação.

Aqui, o produto preferido que purifica o processo inclui as etapas de: adicionar uma base ao dito produto de propileno glicol para alcançar um pH maior do que 8,0, e destilar o propileno glicol a partir do produto que tem um pH maior do que 8,0. A base é preferivelmente selecionada a partir do grupo compreendendo hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e óxido de

cálculo.

Design do Reator de Leito Acondicionado

O controle da temperatura é mais importante para maximizar a seletividade da reação para acetol e/ou propileno glicol. Reatores e métodos conhecidos na técnica podem ser usados eficazmente, incluindo mas não limitado a reatores de leito fluidizado e reatores de leito acondicionado. O reator preferido é um reator novo para uso com reações altamente exotérmicas compreendendo um invólucro externo contendo tubos U- com uma orientação de tal maneira que a extremidade de U- dos Tubos U- é virada para cima, o dito invólucro tendo um cabeçote superior removível em que o catalisador é carregado entre o invólucro e os tubos a partir do topo, removendo o cabeçote superior. Um acondicionamento inerte pode ser colocado na porção mais baixa do espaço entre o invólucro e os Tubos de U- em uma profundidade entre 0,05 a 0,610 m (2 e 24 polegadas).

A recomendação do design é usar um reator de dimensão e carregamento de 1,8 kg (4 libras) de catalisador para cada libra/hora de produção de PG. Antecipou-se que pelo menos 907 kg (2000 lbs) de propileno glicol (PG) é esperado que sejam produzidas por libra de catalisador. A Tabela 12 resume as carregamentos de catalisador com base na capacidade antecipada.

Tabela 12. Resumo de recomendações sobre o carregamento do catalisador

Base	Catalisador	Comentário
60 M kg(lb) PG/yr	$1,36 \times 10^4$ kg (30.000 lb) cat	Carregamento total {0,25 lb PG/[lb cat X hr]}
100 M kg(lb) PG/yr	$2,27 \times 10^4$ kg (50.000 lb) cat	Carregamento total
"	$1,13 \times 10^4$ kg (25.000 lb)/reator	Carregamento Inicial Por Reator, 75% cheio
"	$1,50 \times 10^4$ kg (33.000 lb)/reator	Carregamento Por Reator, 100% cheio
Capacidade de Recuar	$4,54 \times 10^4$ kg (100.000 lb)cat	Carregamento do catalisador se todos os 3 reatores estão cheios

Um carregamento de catalisador total inicial de $1,36 \times 10^4$ kg (30.000 lb) (supondo 0,113 kg (0,25 lb PG/[lb cat X hr])) 1,81 kg (4 lb) catalisador por kg (lb)/hr de produção de PG) pode ser apropriado, se a capacidade inicial é direcionada para 60 milhões de lb por ano.

Um design usa três reatores dispostos para operar em série com cada reator capaz de manter $1,50 \times 10^4$ kg (33.000 lb) de catalisador, quando

- cheio, e com a intenção de só operar dois em série de cada vez. Inicialmente, cada reator estaria 75% cheio e o catalisador seria adicionado como desativador de carregamento inicial - o catalisador será adicionado até o reator estar cheio de catalisador. Quando a atividade do catalisador é muito baixa
- 5 para cumprir a capacidade de produção, o primeiro reator na série será removido da operação e o reator de reserva será colocado como segundo reator em série com um carregamento de catalisador inicial de 50-75%. O material inerte deverá ser usado no primeiro reator para a partida inicial. Depois dessa partida, nenhum material inerte deverá ser necessário em qualquer
- 10 um dos reatores porque o catalisador estará suficientemente desativado no segundo reator na ocasião em que for primeiro colocado na série. Isto é com a exceção de que o acondicionamento inerte deve sempre ser colocado 0,152 m (6 polegadas) no fundo, pois é neste local que os pontos mortos podem ocorrer em relação para fluir.
- 15 A recomendação do design sobre os reatores é para uso de reatores de trocador de calor de tubo- e- invólucro que tem interiores de tubos U-. Os reatores devem ser configurados com a extremidade U do tubo para cima e um cabeçote de flange/removível nesse lado do tubo U- para cima. O catalisador tem que ser carregado a partir do topo com as precauções tomadas para garantir que o nível do catalisador está uniforme por todos os espaços entre os tubos U-. Mais catalisador pode ser adicionado para o reator
- 20 (adicionado para o topo do leito do catalisador) enquanto a reação prossegue. Um fluxo para cima é recomendado. O acondicionamento fica do lado do invólucro (não do lado do tubo).
- 25 O carregamento de catalisador desejado para prover uma capacidade superior de 45,4 milhões de kg (100 milhões de libras)/ano de produção de PG está resumido na Tabela 13, e pode ser encontrado com 3, 6, ou 9 reatores nos tamanhos e configurações indicados.

Tabela 13. Resumo de opções de configuração de reator para atender a capacidade do catalisador. Supõe tubos de $\frac{3}{4}$ de polegada com espaçamento de parede a parede de 1 polegada em configuração triangular.

Nº de Reatores	Comp. do Invólucro m(pés)	Diametro do Invol m(pés)	Descrição
3	3,66 m (12')	2,3 m (7,5)	3 em série
3	4,88 m (16')	2,0 m (6,5)	3 em série
6	3,66 m (12')	1,62 m (5,3)	Dois conjuntos de 3 em série
6	4,88 m (16')	1,40 m (4,6)	Dois conjuntos de 3 em série
9	3,66 m (12')	1,31 m (4,3)	Três conjuntos de 3 em série
9	4,88 m (16')	1,16 m (3,8)	Três conjuntos de 3 em série

- 5 Usando essas especificações para reatores e um design direcionado para usar 2 de 3 reatores em série, a relação de produtividade do design é 0,113 (kg (0,25 [lb PG/lb] cat - hr)), porém o sistema é capaz de produzir no "pior dos casos" taxas de 0,056 (0,125 [kg(lb) PG/kg(lb) cat - hr])). Este deve ser um fator de segurança amplo para garantir a capacidade do design.

10 Dimensionando o Reator

- A densidade do catalisador é de 1778 kg/m³ (111 lb /pés³ (alguns erros existem devido a natureza não seca dos catalisadores, supondo-se que todas as massas que liberam líquidos são removidas mas as superfícies do catalisador são úmidas). Isto traduz para 1,51x10⁴ kg (33.300 lb) /1778 kg/m³ 111 lb /pés³, ou 8,49 m³ (300 pés cúbicos) de volume vazio por reator. Em um design de trocador de calor de tubo e invólucro com tubos 3"A OD em um espaçamento triangular 9025 m (1") (parede a parede), o volume vazio é estimado para ser 83%. Assumindo uma ligeira ineficiência de acondicionamento, um valor de 75% de volume vazio (volume de invólucro disponível para acondicionamento não ocupado por tubos) está garantido. Dessa maneira, o volume do invólucro (não incluindo cabeçotes) deverá ser de 11,32 m³ (400 pés cúbicos).

- Uma área de 11,32 m³ (400 pés cúbicos) divididos por 3,65 m (12 pés) de comprimento (comprimento do trocador de calor) transmite para áreas seccionais cruzadas vazias de 3,09 m² (33,3 pés²) (400/12) ou áreas seccionais cruzadas de invólucro (75% de volume vazio) de 4,12 m² (44,4

pés²). Isto traduz para um invólucro de 2,28 m (7,5 pés) de ID. A área em polegadas é 6400 in². De acordo com a suposição de um tubo para cada $8,6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ (1,33 polegada quadrada), cada trocador de calor deverá ter 4828 tubos de 3/4" OD (ou 2414 tubos de U-). Os resultados desses cálculos estão resumidos na Tabela 12.

Dados sobre o Carregamento do Catalisador

A figura 10 mostra os resultados de cada reator como modelado pelo software COBRA. Para o reator de multitubos, a produtividade do catalisador é aproximadamente 625 gramas de PG/hr dividido por 3,6 kg de catalisador (ou 0,07 kg (0,174 [lb] PG/ lb cat-hr)). Comparando o COBRA aos desempenhos do reator de multitubos, concluiu-se que o desempenho no reator de multitubos atual é limitado pelo evaporador e não pela quantidade de catalisador. Além disso, espera-se que a reciclagem de acetol aumente a produtividade do catalisador em até 50%. Por esses motivos, recomenda-se que o carregamento do catalisador seja 0,113 kg 0,25 [lb] PG/ kg (lb) cat-hr] (4 lb de catalisador por 0,454 kg 1 ([lb] /hr] produção de PG) em vez de 0,07 kg (0,174 [lb] PG/ lb cat-hr).

A massa de carregamento de catalisador é calculada tomando-se a taxa de produção de PG por hora e multiplicando este número vezes 4 horas. Admite-se que as horas de operação em um ano são de $360 \times 24 = 8640$ horas/ano ou uma capacidade de fábrica de 5,24 kg/h (11,574 lb) /hora. Isso traduz um carregamento de catalisador de 21.000 kg (46.300 lb) para uma instalação de 45,36 milhões de kg/ano (100 milhões de lb)/ano ($11,574 \times 4$).

Um tipo de design é para três reatores em série, com cada reator capaz de sustentar $1,5 \times 10^4$ kg (33.000 lb) de catalisador quando cheio. A intenção é só operar dois em série de cada vez. Inicialmente, cada reator deverá estar 75% cheio e deverá ser adicionado ao catalisador quando o carregamento inicial desativar. A Tabela 13 resume seis vias diferentes para atingir essa capacidade.

Comentários sobre o Carregamento Lado-Invólucro

Um carregamento de lado de invólucro do reator é possível por-

que o acesso ao topo (lado U) permite carregamento fácil de catalisador no reator e permite que o acondicionamento inerte seja estrategicamente colocado no reator. Como apresentado na figura 11A, um reator lado-invólucro 1100 tem uma alimentação ou porta de entrada 1102, que dentro dos confins do reator 1100 está em comunicação fluidica com a saída ou porta exterior 1104. O reator 1100 é usado para executar as reações descritas acima. Como apresentado na figura 11 B, o reator 1100 tem um invólucro externo 1105 que pode ser preenchido com um ou mais tubos U 1106 para uso como trocadores de calor, dentro de um envoltório 1108. Um topo 1110 (vide figura 11A) pode ser removido para permitir o topo acessar o envoltório e o núcleo interior do reator. Como mostrado na figura 11C, o núcleo interior do reator 1112 pode ser preenchido com material incluindo um leito para inserir o acondicionamento 1114 por baixo de um catalisador 1116, como descrito acima. As vantagens dessa configuração sobre um carregamento de lado de tubo são como a seguir:

- Até que uma readução de 5X o tamanho do reator ser alcançada.
- Problemas potenciais de desenvolvimento por desvio e ponto de calor que podem ocorrer com os reatores de tubo são quase eliminados.
- A queda da pressão é consideravelmente menor.
- O enchimento do catalisador nos tubos é consideravelmente mais fácil. Basicamente 2-6 invólucros são carregados com catalisador em contraste com os 50.000 tubos (5 X volume).

25 Exemplo 4 – Confirmação de Reator de Escala Piloto

A confirmação do reator de escala piloto da abordagem "lado-invólucro" para acondicionar o catalisador foi bem-sucedida e é considerada totalmente comensurável. Esse reator piloto tinha uma ID de 0,06 m (2") com três tubos OD de 0,01 m (0,5") OD nos quais o óleo foi circulado para resfriar o reator. Vários aspectos operacionais se confirmaram na execução da produção piloto incluindo o seguinte:

- As temperaturas podem ser controladas (25% de carrega-

mento inerte foi usado, pode ou não pode ser necessário) com distâncias de até 0,02 m (1 polegada) da parede do tubo para as partículas do catalisador mais distantes. As conversões foram boas e os perfís dos produtos consistentes com as execuções anteriores.

- 5 • O sistema pode operar adequadamente com quedas de pressão.

Um problema que se desenvolveu foi que alguns (-5%) vapores de glicerol foram desviando os catalisadores e estavam no fluxo do produto em condições que anteriormente exibiram menos de 0,2% de glicerol no
10 produto. Acredita-se que o desvio foi devido à baixa profundidade do leito de acondicionamento do reator - um acondicionamento de 1,14 m (3,75 pés) de catalisador 1,52 m ((5 pés) de catalisador mais inerte) quando comparado aos 16 ou 24 pés de catalisador (comprimento axial do acondicionamento) nos reatores cobra. Em uma instalação comercial, a profundidade pode ser
15 de 5,49 a 7,32 m (18 a 24 pés), e assim este assunto de desvio deverá ser resolvido.

A figura 12 mostra uma seção de cruzamento axial e radial do reator piloto 1200. A transferência de calor nesse reator é outra vez nas mesmas dimensões que o trocador de calor nos reatores especificados aci-
20 ma. O reator 1200 é totalmente comensurável simplesmente aumentando o diâmetro do invólucro enquanto mantém o mesmo espaçamento dos tubos de troca de calor circulando cheios de óleo 1204, 1206, 1208. A superfície do invólucro 1210 foi isolada contra perda de calor. A entrada de alimentação do reator 1212 e a saída de alimentação do reator 1214 estão em co-
25 munição fluídica através de uma câmara de catalisador acondicionado 1214.

Os três reatores piloto a seguir têm sido demonstrados em laboratório com os dois primeiros tendo carregamentos de tubo e o último tendo um carregamento de invólucro:

- 30 • piloto de 16' usando $6,3 \times 10^{-3}$ m (3/4") de tubo OD: carregamento de catalisador de 1500g.
- piloto de 10' usando 0,02 m (1,0") de tubo OD: carregamento

de catalisador de 228Og.

- piloto de 5' usando invólucro ID de 0,0508 m (2,0") ID e 3 tubos: carregamento de catalisador de 360Og.

5 Mesmo na escala do piloto, o carregamento de lado-invólucro foi mais fácil para trabalhar com, e o reator teve um queda de pressão mais lenta.

Tabela 14. Resultados da Escala de Pilotos

Taxa de fluxo de glicerol (L/hr)	Reator de Invólucro e Tubo Nº 1 6,3x10 ⁻³ m (3/4" OD; 4,88 m (16 pés) de comprimento)		Reator de Invólucro e Tubo Nº 2 0,02 m (1") OD; 3,05 m (10 pés) de comprimento)		Reator de tubo restrito 0,0508 m (2" ID; 1,52 m (5 pés de comprimento)	
	Cor	Glicerol Descoberto (%)	Cor	Glicerol Descoberto (%)	Cor	Glicerol Descoberto (%)
0.3	clara	0	-	-	-	-
0.5	clara	0	-	-	-	-
0.75	clara	0	clara	0	Clara	(não incluído)
0.8	Muito ligeiramente amarela	1	clara	0	Clara	~3
1	Amarela clara	5	Muito ligeiramente amarela	(não incluído)	Clara	~8
1.3	Amarela	8	Amarela clara	(não incluído)	Clara	~14

Uma queda de pressão preferida a partir da saída do compressor para a entrada do compressor é de $1,01 \times 10^5$ Pa (14,7 psi). O sistema de escala piloto operado por diversos dias em uma queda de pressão de $5,17 \times 10^4$ Pa (7,5 psi). Isto confirma a capacidade de operar em uma queda de pressão baixa.

Na instalação do piloto, a queda de pressão é de cerca de $3,45 \times 10^4$ Pa (5 psi) através do evaporador, cerca de $3,45 \times 10^3$ Pa (0,5 psi) de queda de pressão através de 1,52 m (5 pés) de acondicionamento do reator, e cerca de $1,38 \times 10^4$ Pa (2 psi) de queda de pressão a partir do condensador e dos efeitos de entrada/saída. Aumentando a profundidade do leito para 20 ' resultará em $1,38 \times 10^4$ Pa (2 psi). Dobrando a velocidade do espaço através do acondicionamento aumentará a queda da pressão para $2,76 \times 10^4$ Pa (4 psi). Uma queda de pressão de $2,76 \times 10^4$ Pa (4 psi) através do acondicionamento é consistente com a operação do reator comercial almejada.

A queda de pressão de $3,45 \times 10^4$ Pa (5 psi) no evaporador é consistente com uma via de deslocamento "longa" de pelo menos 30,5 m (100 pés) de tubulação do evaporador. A queda de pressão do evaporador almejada para o sistema comercial é $2,07 \times 10^4$ Pa (3 psi). A queda de pressão almejada para todos os outros aspectos (condensador, frascos instantâneos, e efeitos de entrada) é de $2,07 \times 10^4$ Pa (3 psi).

Composição de Produto Anticongelamento a partir de Glicerol da Instalação de Biodiesel

Biodiesel é um tipo de produto que pode ser produzido a partir de um refinamento de glicerina de ácido graxo. Depois de uma metanólise de biodiesel convencional, o catalisador de metoxilação é preferivelmente removido por filtração a partir de um sistema de reação de pasta fluida. Outros métodos, tais como centrifugação ou precipitação, podem ser usados para remover catalisadores solúveis do subproduto de glicerol do processo de reação de metanólise de biodiesel. Esses processos são compatíveis tanto com operação de batelada quanto contínua. Métodos conhecidos na técnica podem ser usados para converter os procedimentos do processo de

batelada (descritos aqui a seguir) para procedimentos de processo de fluxo. A hidrogenação do glicerol é executada para preparar um subproduto de glicerol que preferivelmente contém, sobre uma base livre de água, de 0,5% a 60% de glicerol, e 20% a 85% de propileno glicol. Mais preferivelmente, o subproduto de glicerol contém sobre uma base livre de água de 10% a 35% de glicerol, e 40% a 75% de propileno glicol. Além disso, como o anticongelamento preferido desta invenção é preparado a partir de subproduto de glicerol natural bruto da alcoólise de álcool alquila C₁ a C₄ de um glicerídeo, o produto mais preferível também contém 0,2% a 10% de álcool de alquila C₁ a C₄ e 0 a 5% de sal do catalisador de alcoólise neutralizado (maise preferivelmente 0,2 a 5% de sal).

Observou-se que as reações de conversão de glicerol formam um resíduo de subproduto. Quando esse resíduo é solúvel no produto anti-congelamento, a aplicação preferida é adicioná-lo ao produto anticongelamento. O anticongelamento pode conter 1 % a 15% desse resíduo de subproduto.

Embora esses produtos anticongelamento desta invenção sejam comumente referidos como anticongelamento, essas mesmas misturas ou variações das mesmas podem ser usadas como fluidos de degelo e fluidos antigelo.

Quando a reação é executada sem hidrogênio, formará acetol. Essa mistura pode então subsequente (ou em paralelo) reagir em um reator de fluxo de leito acondicionado na presença de hidrogênio para ser convertido em propileno glicol. Esse processo tem a vantagem de que o reator maior não contém hidrogênio pressurizado.

Os processos e procedimentos descritos neste texto são geralmente aplicáveis para glicerol refinado como também glicerol bruto.

O catalisador usado para a maior parte do desenvolvimento do processo foi um catalisador em pó Sud- Chemie em uma área de superfície de 30 m²/g, 45% CuO, 47% Cr₂O₃, 3,5% MnO₂ e 2,7% BaO. Foi também usado um catalisador em pó a 54% CuO e 45%.

Exemplo 5

Processamento de Subproduto de Biodiesel

O glicerol bruto obtido como um subproduto da indústria de biodiesel foi usado em vez do glicerol refinado. O biodiesel é produzido usando alcoólise de gorduras e óleos bio- renováveis. A composição de matéria-prima alimentícia 104 usada neste exemplo tinha uma composição aproximada como a seguir: glicerol (57%), álcool de metila (23%), e outros materiais (sabões, sais residuais, água) (20%). A matéria-prima alimentícia acima foi reagida na presença de hidrogênio e catalisador para formar uma mistura contendo propileno glicol. A reação prosseguiu usando 10 gramas de matéria-prima alimentícia bruta, 5% em peso de catalisador, e uma superpressão de hidrogênio de 1400 kPa. A Tabela 15 a seguir apresenta composições depois de reagir em um reator fechado (com vazamento de hidrogênio) por 24 horas a uma temperatura de 200°C. O catalisador de cobre cromo usado neste Exemplo foi reduzido na presença de hidrogênio a uma temperatura de 300°C durante 4 horas antes da reação.

Tabela 15: Resumo de desempenhos de catalisador com base em 10 gramas de glicerol bruto.

	Carregamento Inicial (g)	Melhor Possível (g)	Produto Final (g)
Glicerol bruto	5,7	0	0,8
Acetol	0	0	0
Propileno glicol	0	4,6	3,1
Água	1	2,1	2,6

Separação Reativa para Preparar Acetol e Outros Alcoóis

Como uma alternativa para reagir a fim de formar propileno glicol através do uso do equipamento de processo 100, apresentado na figura 1, a figura 13 mostra uma versão modificada do equipamento de processo que foi anteriormente descrita. O equipamento de processo 1300 é útil para formar acetol ou outros alcoóis que têm ponto de fervura de menos de cerca de 200°C. A desidratação é o método de reação preferido, mas reações de fracionamento podem ser usadas com matéria-prima de alimentação contendo açúcares ou polissacarídeos tendo números de carbono maiores do que 3.

Em geral, o equipamento de processo 1300 é usado para con-

verter um açúcar ou polissacrídeo de três carbonos ou maiores em um produto de desidratação de álcool que tem um ponto de fervura de menos de cerca de 200°C. A título de exemplo, uma matéria-prima alimentícia contendo açúcar ou polissacarídeo com menos de 50% em peso de água é combinada com um catalisador que é capaz de desidratar glicerol para formar uma mistura de reação. A mistura da reação é aquecida para uma temperatura variando de 170° a 270°C durante um intervalo de tempo de reação variando de 0,5 a 24 horas a uma pressão variando de 2×10^4 a $2,5 \times 10^6$ Pa (0,2 a 25 bar).

- 10 Um método de converter glicerol em acetol é uma reação de pasta fluida de semibatelada em que o glicerol é adicionado continuamente e o acetol é removido como um vapor. Nesse método, o tempo de residência pode ser menos de 0,5 hora, dependendo do carregamento do catalisador. Além disso, pressões baixas como 2×10^3 Pa (0,02 bar) serão bem-sucedidas para expelir o acetol como um vapor que pode depois ser condensado para formar um produto líquido.

- 20 As condições de reação preferidas para a conversão de glicerol para formar acetol incluem uma temperatura de processo que varia de 170°C a 270°C, e isto é mais preferivelmente de 180°C a 240°C. O tempo de reação preferido existe dentro de uma faixa de 0,5 a 24 horas. Catalisadores heterogêneos que são conhecidos como sendo eficazes para desidratação podem ser usados, tais como níquel, cobre, zinco, cobre-cromo, alumina ativada e outros conhecidos na técnica. A pressão de reação preferida existe dentro de uma faixa de 2×10^4 a $2,5 \times 10^6$ Pa (0,2 a 25 bar), e isto é mais preferivelmente de 5×10^4 a 3×10^5 Pa (0,5 a 3 bar). A matéria-prima alimentícia pode conter de 0% a 50% e mais preferivelmente 0 a 15% de água em peso.

- 30 Através desses instrumentos, o glicerol pode ser desidratado em acetol. A formação seletiva de acetol está documentada para o catalisador de cobre cromo através dos Exemplos 5 até 7 abaixo. As mesmas condições de reação com catalisador diferente são eficazes para formar outros produtos de álcool em que os produtos têm menos grupos funcionais de álcool do que os reagentes. Um isolamento fracional de intermediários através de des-

tilação reativa é particularmente eficaz para aumentar rendimentos e as modalidades inclusive de processos para produzir uma faixa de produtos incluindo mas não limitado a 1,3 propanediol e acroleína.

A figura 13 mostra o equipamento de processo 1300 para a conversão seletiva de glicol em acetol. Na figura 13, é usada uma numeração idêntica para os mesmos componentes que foram anteriormente descritos em relação à figura 1. O reator separador 102, como apresentado na figura 13, funciona como um reator de desidratação. A matéria-prima alimentícia poliídrica 104 e o catalisador 124 introduz o reator-separador 102 em uma reação que é limitada à etapa de desidratação 204 da figura 2 pelo ausência de hidrogênio, e em consequência a etapa de hidrogenação 208 não ocorre desta vez. O produto de reação dominante é acetol 202. As funções voláteis incluindo o vapor de acetol saem do reator-separador 102 através de uma linha de intermediários superior 1302 e se liquefaz no condensador 112. Um reator de continuação 1304 funciona como um reator de hidrogenólise que aceita acetol e outros líquidos do condensador 112, e contata o acetol com hidrogênio para formar propileno glicol como produto 118. O catalisador 1306 pode ser o mesmo ou diferente do catalisador 126. O condensador 112 preferivelmente opera a uma temperatura que varia de 25°C a 150°C e isto é mais preferivelmente de 25°C a 60°C. Será apreciado que o condensador 112 pode ser eliminado ou posicionado no fluxo para baixo do reator de continuação 1304, se o reator de continuação 1304 operar como um reator de fase de vapor.

Quando o equipamento de processo 1300 está operando em modo de produção do produto de propileno glicol 118, um loop de reciclagem de hidrogênio 1312 recicla o hidrogênio em excesso a partir do reator de continuação 1304. Essa etapa preferivelmente recicla hidrogênio não usado do condensador de volta para a mistura de reação da etapa subsequente. O tempo de reação dessa etapa de reação subsequente existe dentro de uma faixa de 0,2 a 24 horas e mais preferivelmente existe dentro de uma faixa de 1 a 6 horas.

O acetol que é distribuído através da linha de intermediários

1302 para o condensador 112 é de maneira ideal afastado através de uma válvula de três vias 1308 para prover um produto de acetol 1310.

Exemplo 5

Produção Passo a Passo de Acetol em seguida Propileno Glicol

5 Glicerol foi reagido na presença de catalisador de cobre cromo em duas etapas para formar uma mistura contendo propileno glicol. Na Etapa 1, acetol relativamente puro foi isolado do glicerol na ausência de hidrogênio a uma pressão de reação de 98 kPa (vac). Na Etapa 2, o acetol da Etapa 1 foi adicionalmente reagido na presença de propileno glicol a 1400
10 kPa de hidrogênio sobre pressão usando catalisador similar que é usado para a formação de acetol. O catalisador usado na etapa 1 deste Exemplo é usado na condição em que eles chegaram e o catalisador usado na Etapa 2 foi reduzida na presença de hidrogênio a uma temperatura de 300°C por 4 horas antes da reação.

15 A tabela seguinte apresenta a composição do produto final na Etapa 1 e Etapa 2

Tabela 16. Condições de reação de exemplo para converter glicerol em propileno glicol

Etapa 1: Formação e isolamento do intermediário de acetol do glicerol usando catalisador de cobre-cromo. Catalisador - 5% de pó não-reagido Cu/Cr, tempo de reação - 1,5 h a 220°C e 3 h a 240°C, pressão de reação - 98 kPa (vac).

	Carregamento inicial (g)	Melhor possível (g)	Produto final (g)
Glicerol	36,8	0	3,6
Acetol	0	29,6	23,7
Propileno glicol	0	0	1,7
Água	0	7,2	6,9

Etapa 2: Formação de propileno glicol do intermediário de acetol da Etapa 1 usando o mesmo catalisador. Catalisador - 5% de pó de Cu/Cr reduzido, tempo de reação - 12 h, temperatura de reação - 190°C, pressão de reação - 1400 kPa.

	Carregamento inicial (g)	Melhor possível (g)	Produto final (g)
Glicerol	0	0	0
Acetol	4,5	0	0
Propileno glicol	0	4,6	4,3

Exemplo 5

Batelada Versus Processamento de Semibatelada

20 Glicerol foi reagido na presença de catalisador de cobre cromo para formar acetol por cada um de dois modos de processo: batelada e se-

mibatelada. Acetol relativamente puro foi isolado de glicerol na ausência de hidrogênio a uma pressão de reação de 98 kPa (vac). Nesta reação, 92 gramas de glicerol formariam um máximo de 74 gramas de acetol no rendimento teórico máximo de 100%. Cada modo de processo produziu um resíduo. Quando seco, o resíduo era um sólido escuro revestido pelo catalisador que não era solúvel em água.

Em operação de semibatelada, o reator foi provido com catalisador, e o glicerol foi alimentado no reator a uma taxa uniforme por um período de cerca de 1,25 hora. Em operação de batelada, todo o glicerol e catalisador foram carregados no reator no início da reação. Os resultados seguintes mostram que a destilação reativa de semibatelada tem rendimentos e seletividades mais elevados do que batelada. Foi observado que a atividade de catalisador diminuiu com o tempo de reação, e a quantidade de resíduo aumentou com o tempo de reação.

Os catalisadores de cobre-cromo usados neste Exemplo ilustrativo foram usados na condição em que chegaram. Séries de processo foram feitas usando as condições descritas na Tabela 17.

Tabela 17. Comparação de destilação reativa de semibatelada (continua) e destilação reativa de batelada. Formação e isolamento de intermediário de acetol de glicerol usando catalisador de cobre-cromo. Catalisador - 5% de pó de cobre-cromo não-reduzido

Condições de reação:

Pressão de reação-98 kPa (vac)

Temperatura de reação-240°C

Tempo de reação completo-2 h

Taxa de alimentação de Glicerol-33,33 g/h para reações de semibatelada

As três reações seguintes foram conduzidas:

RXN 8.1 – Reação de semibatelada em carregamento de catalisador a 5%

RXN 8.2 - Reação de semibatelada em carregamento de catalisador a 2,5%

RXN 8.3 – Reação de batelada em carregamento de catalisador a 5%

A Tabela 18 provê detalhes da reação das condições de reação RXN 8.1 da Tabela 17. Carregamento inicial de glicerol foi de 54,29 gramas; glicerol em destilado foi de 4,91 gramas; resíduo foi de 3,80 gramas, e a quantidade de glicerol reagido foi de 49,38 gramas.

Tabela 18. Detalhes de equilíbrio de massa em RXN 8.1. Carregamento de catalisador foi de 5%.

	Glicerol reagido(g)	Melhor possível (g)	Destilado(g)
Glicerol	49,38	0	3,64
Acetol	0	39,71	35,99
Propileno glicol	0	0	1,65
Água	0	9,66	5,79

- 5 A Tabela 19 provê detalhes da reação 8.2: Carregamento inicial de glicerol foi de 52,8 gramas; glicerol em destilado foi de 3,85 gramas; resíduo foi de 4,91 gramas; e a quantidade de glicerol reagido foi de 48,95 gramas.

Tabela 19. Detalhes de equilíbrio de massa em RXN 8.2. Carregamento de catalisador foi de 2,5%.

	Glicerol reagido(g)	Melhor possível (g)	Destilado (g)
Glicerol	48,95	0	3,85
Acetol	0	39,37	33,51
Propileno glicol	0	0	1,63
água	0	9,58	6,24

- 10 Tabela 20 provê detalhes da reação 8.2: Carregamento inicial de glicerol foi de 42,48 gramas; glicerol em destilado foi de 3,64 gramas; resíduo foi de 5,68; e a quantidade de glicerol reagido foi de 33,16 gramas.

Tabela 20. Detalhes de equilíbrio de massa em RXN 8.3. Carregamento de catalisador foi de 5%.

	Glicerol reagido(g)	Melhor possível (g)	Destilado (g)
Glicerol	36,80	0	3,64
Acetol	0	29,60	23,73
Propileno glicol	0	0	1,67
água	0	7,2	6,99

Como relatado nos exemplos seguintes, vários estudos foram realizados para avaliar a habilidade para controlar o problema do resíduo.

Exemplo 6

- 15 **Controle de Resíduo por Conteúdo de Água de Matéria-prima de Ali-**

mentação

- 5 Glicerol foi reagido na presença de catalisador de cobre-cromo para formar acetol em condições similares ao Exemplo Ilustrativo 5 com carregamento de catalisador a 2,5% e um em método de reator de semibatelada. Água foi adicionada ao glicerol para avaliar se água poderia diminuir o acúmulo do resíduo insolúvel em água. Tabela 21 resume os resultados da conversão. Estes dados ilustram que uma quantidade pequena de água reduz a tendência de formação do resíduo. O catalisador de cobre-cromo usado neste Exemplo Ilustrativo foi usado na condição em que eles chegaram.

Tabela 21. Impacto da água na formação do resíduo.

Catalisador – 2,5% de pó de Cu/Cr não-reduzido
 Pressão de reação - 98 kPa (vac)
 Temperatura de reação- 240°C
 Tempo de reação completo -2 h
 Taxa de alimentação de Glicerol -33,33 g/h

Água (% em peso)	Glicerol inicial (g)	Glicerol em Destilado (g)	Melhor possível de Acetol (g)	Acetol em Destilado (g)	Resíduo (g)	Conversão (%)	Resíduo: Razão de Glicerol inicial
0%	52,8	3,85	39,37	33,51	4,91	92,71%	9,30%
5%	53,26	4,93	38,87	35,23	3,47	90,74%	7,02%
10%	56,25	8,55	38,36	34,48	3,45	84,80%	6,13%
20%	55,52	9,67	36,87	33,13	2,95	82,58%	5,31%

10 Exemplo 7

Controle de Resíduo por Carregamento de Catalisador

- 15 O Glicerol foi reagido na presença de catalisador de cobre-cromo para formar acetol em um método de reator de semibatelada. O impacto de diminuição dos carregamentos de catalisador foi avaliado para determinar o impacto do carregamento de catalisador no rendimento de acetol e formação de resíduo. Tabela 22 resume os resultados da conversão. Estes

dados ilustram que a formação de resíduo pode ser autocatalítica – aumenta mais que linearmente com aumento de rendimento do glicerol sobre o catalisador. Também, a seletividade diminui com o aumento do rendimento de glicerol sobre um carregamento de catalisador fixo no reator.

- 5 O catalisador de cobre-cromo usado neste Exemplo Ilustrativo foi usado na condição em que eles chegaram.

Tabela 22. Impacto do catalisador na razão de rendimento de glicerol na formação de resíduo.						
Catalisador – 1,25g de pó de Cu/Cr não-reduzido						
Pressão de reação - 98 kPa (vac)						
Temperatura de reação - 240°C						
Taxa de alimentação de Glicerol- 33,33 g/h						
Reação	Catalisador %	Alimentação Total de Glicerol (g)	Resíduo (g)	Conversão (%)	Seletividade de Acetol	Resíduo : Razão de Glicerol Reagido
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%

Exemplo 8

Regeneração do Catalisador

- 10 Este exemplo ilustra a estabilidade do catalisador de cobre-cromo para a formação de propileno glicol do acetol. Os seguintes formam as condições iniciais aproximadas: 4,5 gramas de acetol, 2% em peso de catalisador, e uma sobrepressão de hidrogênio de 1400 kPa. A tabela seguinte apresenta composições após reagir em um reator fechado (com revestimento de hidrogênio) por 4 horas a uma temperatura de reação de
- 15 185°C. O catalisador de cobre-cromo foi reduzido na presença de hidrogênio a uma temperatura de 300°C por 4 horas antes da reação. O catalisador a-

pós cada série foi filtrado dos produtos de reação, lavado com metanol e depois secado em um forno na temperatura de 80°C. Este catalisador regenerado foi reutilizado nas reações subseqüentes. Procedimento de regeneração similar é repetido 10 vezes e os resultados são resumidos na Tabela 23. Estes dados ilustram a habilidade para reutilizar o catalisador para a hidrogenação de acetol.

O catalisador de cobre-cromo usados neste Exemplo ilustrativo foi reduzido na presença de hidrogênio e uma temperatura de 300°C por 4 horas antes da reação.

Tabela 23. Resumo dos desempenhos do catalisador com base em 4,5 gramas de acetol.

	Acetol (g)	Propileno glicol (g)	Lactaldeído (g)
Inicial	4,5	0	0
Série 1	0,5	3,62	0,51
Série 2	0,29	3,85	0,56
Série 3	0,19	4,19	0,53
Série 4	0,07	4,41	0,47
Série 5	0,05	4,42	0,49
Série 6	0,05	4,39	0,51
Série 7	0	4,41	0,36
Série 8	0,24	4,2	0,42
Série 9	0,27	4,2	0,43
Série 10	0,21	4,11	0,4

10 Exemplo 9

Habilidade para Reutilizar Catalisador de Reação de Formação de Acetol

Este exemplo ilustra que um catalisador em pó pode ser tratado ou reagido por tratamento de hidrogênio, mas também que um catalisador em pó que contém 54% de CuO e 45% de Cr₂O₃ tem melhores propriedades de reutilização que outro catalisador em pó em 30 m²/g de área de superfície, 45% de CuO, 47% de Cr₂O₃, 3,5% de MnO₂ e 2,7% de BaO. Para o catalisador em pó em 54% de CuO e 45% em Cr₂O₃, os dados da Tabela 24 demonstram que a taxa de formação de resíduo é similar àquela do catalisador em pó em 30 m²/g de área de superfície, 45% de CuO, 47% de Cr₂O₃, 3,5% de MnO₂ e 2,7% de BaO (Tabela 23). Os dados da Tabela 25 demons-

tram que o catalisador de 54% de CuO e 45% de Cr₂O₃ podem ser usados repetidamente (em escala de laboratório, 1 a 3% do catalisador não foi recuperado de reação a reação). Os dados da Tabela 26 demonstram que reutilização é mais difícil com o catalisador de 45% de CuO, 47% de Cr₂O₃, 3,5% de MnO₂ e 2,7% de BaO.

Tabela 24. Impacto do catalisador para razão de rendimento de glicerol na formação de resíduo. O catalisador nesta tabela é um catalisador em pó em 54% de CuO e 45% de Cr₂O₃. Isto compara-se ao catalisador da Tabela 13 que é um catalisador em pó em 30 m²/g de área de superfície, 45% de CuO, 47% de Cr₂O₃, 3,5% de MnO₂ e 2,7% de BaO. Reações foram de semibateladas.

Catalisador – 1,25g de Cu/Cr não-reduzido, catalisador em pó em 54% de CuO e 45% de Cr₂O₃.

Pressão -98 kPa (vac), Temperatura - 240°C, taxa de alimentação de Glicerol - 33,33 g/h

Reação	Catalisador (%)	Alimentação Total de Glicerol (g)	Resíduo (g)	Conversão (%)	Seletividade de Acetol (%)	[Resíduo] : Razão de Glicerol Reagido
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%

Tabela 25. Impacto de reutilização no catalisador em pó em 54% de CuO e 45%. Catalisador é carregado a 5% e é não-reduzido.

Catalisador – 2,5g Cu/Cr não-reduzido, catalisador em pó em 54% de CuO e 45% de Cr₂O₃.

Pressão -98 kPa (vac), Temperatura -240°C, Taxa de alimentação de Glicerol -33,33 g/h

	Alimentação total de Glicerol (g)	Resíduo (g)	Conversão (%)	Seletividade de Acetol (%)	Resíduo: Razão de Glicerol Inicial
Fresco	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	Catalisadores ainda podem ser recuperados				

Tabela 26. Impacto de reutilização no catalisador em pó em 30 m ² /g de área de superfície, 45% de CuO, 47% de Cr ₂ O ₃ , 3,5% de MnO ₂ e 2,7% de BaO.					
Catalisador – 2,5g de pó de Cu/Cr não-reduzido					
Pressão-98 kPa (vac); Temperatura-240°C; Taxa de alimentação de Glicerol-33,33 g/h					
	Alimentação total de Glicerol (g)	Resíduo (g)	Conversão (%)	Seletividade de Acetol (%)	Resíduo: Razão de Glicerol Inicial
Fresco	54,29	3,80	90,95%	90,62%	7,01%
Reutilizado 1	53,13	3,99	88,92%	88,80%	7,51%
Reutilizado 2	Catalisador não pôde ser recuperado-resíduo foi totalmente solidificado				

Os dois catalisadores na condição inicial desempenharam cerca da mesma para a reação de formação de acetol; entretanto, o catalisador a 45% de CuO, 47% de Cr₂O₃, 3,5% de MnO₂ e 2,7% de BaO em um carregamento de menos de 5% formou um tipo diferente de resíduo que foi mais resistente à cobertura do catalisador. Para ambos os catalisadores, foi observado, de forma geral, que conforme as reações prosseguiram, as taxas de reação tenderam a diminuir. Ao final da reação de semibatelada, uma digestão da mistura foi induzida através da interrupção da alimentação e permissão da continuação da reação por cerca de 30 minutos a 1 hora – durante esta digestão, o volume da mistura de reação diminuiu e o resíduo se tornou mais aparente.

Para o catalisador com 54% de CuO e 45% de Cr₂O₃, o resíduo tende a ser estável. Este resíduo toma uma forma sólida na temperatura ambiente e então forma-se uma polpa na temperatura de reação durante o longo período do tempo de reação. Um banho de metanol removeu rapidamente o resíduo, permitindo a reutilização do catalisador por várias vezes. O sólido era macio e pegajoso na prática e dissolveu rapidamente em metanol para formar a polpa. O catalisador foi lavado com metanol até o banho ficar limpo, e depois o catalisador foi seco em um forno a 80° C para remover o metanol. A aparência física deste catalisador após lavagem era similar àquela do novo catalisador.

No caso de catalisador com 45% de CuO, 47% de Cr₂O₃, 3,5% de MnO₂ e 2,7% de BaO, o resíduo era, entretanto, diferente. No caso de carregamento de catalisador a 5%, o resíduo começou a formar espuma no catalisador em 30 minutos após glicerina total ser alimentada, isto é, 30 mi-

nutos na reação. Uma vez iniciada a formação de espuma, um banho de metanol não foi eficaz na remoção do resíduo do catalisador. Se a reação fosse interrompida antes começo da formação de espuma, o metanol seria eficaz na remoção do resíduo do catalisador. Quando o carregamento de catalisador é menor que 2,5%, o resíduo inicia a formação de espuma enquanto a glicerina ainda é alimentada ao reator, e o catalisador não pode ser recuperado no final da reação. O catalisador com 54% de CuO e 45% de Cr₂O₃ produziu um resíduo que é um sólido à temperatura ambiente.

Estas tendências na reutilização do catalisador são aplicáveis a condições para conversão de glicerina em acetol bem como a conversão "single-pot" de glicerina em propileno glicol.

Exemplo 10

Mecanismo de Lactaldeído

O Acetol foi hidrogenado na presença do catalisador de cobre-cromo para formar uma mistura contendo propileno glicol. Os seguintes foram as condições iniciais aproximadas: 10 gramas de acetol, 2% em peso de catalisador, e uma sobrepressão de hidrogênio de 1400 kPa. A tabela seguinte apresenta composições após reagir em um reator fechado (com revestimento de hidrogênio) por 4 horas em uma temperatura de reação de 190°C. Tabela 27 mostra o efeito da temperatura de reação na formação de propileno glicol do acetol. Os dados ilustram que boas converses são atingíveis a 190°C. Os dados ilustram que o co-produto (provavelmente indesejável) de lactaldeído é produzido em seletividades inferiores a temperaturas maiores que 150°C. Temperaturas máximas parecem ser de 190°C ou superiores. O catalisador de cobre-cromo usado neste Exemplo Ilustrativo foi reduzido na presença de hidrogênio a uma temperatura de 300°C por 4 horas antes da reação.

Tabela 27. Sumário dos desempenhos do catalisador com base em 9 gramas de acetol. A pressão é de 1400 kPa com um carregamento de catalisador a 5%.

Temperatura C	Acetol (g)	Propileno glicol (g)	Lactaldeído (g)
Não-reagido	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

A Tabela 28 mostra o efeito do conteúdo inicial da água nos reagentes na formação de propileno glicol do acetol. Os dados ilustram que água pode melhorar rendimentos ao propileno glicol. Seletividade ao propileno glicol diminuiu conforme a reação passa por 10 a 12 horas.

Tabela 28. Sumário dos desempenhos do catalisador com base em diferentes carregamentos iniciais de água. A temperatura de reação é de 190°C, a uma pressão de 1400 kPa, um carregamento de catalisador a 5% e um tempo de reação de 24 horas. O carregamento total de água com acetol é de 10 gramas.

Água (% em peso)	Acetol (g)	Propileno glicol (g)	Lactaldeído (g)
10	0,47	7,65	0
20	0,22	5,98	0,7
50	0,22	4,35	0,27

A Tabela 29 mostra o efeito da concentração inicial do catalisador na formação de propileno glicol do acetol. Os dados ilustram que os maiores rendimentos são alcançados em carregamentos de catalisador superiores.

Tabela 29. Sumário dos desempenhos do catalisador com base em 4,5 gramas de acetol. A temperatura de reação é de 190°C, a uma pressão de 1400 kPa, e sem água adicionada.

Concentração de catalisador (% em peso)	Tempo de reação (h)	Acetol (g)	Propileno glicol (g)	Lactaldeído (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

Separação Reativa com Remoção de Gás

O uso do reator separador 102 é muito eficaz para converter glicerol em acetol como ilustrado pelos Exemplos anteriores. Estes exemplos ilustram, por exemplo, o uso eficaz da água e do carregamento de catalisador para reduzir a formação de resíduo. Duas desvantagens das reações foram a formação de resíduo e operação em quantidades pequenas de vácuo.

A abordagem mais preferida supera a operação de vácuo através do uso de um gás para remover o acetol da solução. Assim, o equipamento de processo opera a uma pressão máxima, tal como levemente acima da pressão atmosférica, para fazer uso vantajoso de fugacidade (pressões parciais) para a remoção seletiva de vapor da mistura de reação. Os gases removidos podem ser gases inertes tais como nitrogênio para remover o acetol. Vapor também pode ser usado para remover o acetol. O gás mais preferido para remoção é o hidrogênio.

Uso de hidrogênio em pressões levemente acima da pressão atmosférica remove o acetol e/ou propileno glicol da solução conforme estes são formados. Além disso, o gás removedor de hidrogênio preferido mantém o catalisador reduzido e provê caminhos de reação para prevenir a formação de resíduo e/ou reagir com o resíduo para formar moléculas menores que também removem da solução. As reações que removem o resíduo podem incluir o uso de catalisadores adicionais que são conhecidos como eficazes para craqueamento catalítico, e o uso de tal gás removedor em combinação com catalisadores de craqueamento catalítico é referido aqui como um processo de "strip-crack". O hidrogênio é preferencialmente reciclado no reator ou comprimido com o acetol para a segunda reação em pressão elevada.

O processo de reação preferido inclui um primeiro reator. Neste primeiro reator, o primeiro produto e produto alternativo são removidos como efluentes de vapor de uma reação líquida onde uma pressão de hidrogênio suficiente está presente para reduzir a formação de resíduo por pelo menos 50% como comparado à taxa de formação de resíduo sem hidrogênio presente. As pressões parciais de hidrogênio preferidas estão entre 20 e 5000 kPa

(0,2 e 50 bar), mais preferencialmente entre 50 e 3000 kPa (0,5 e 30 bar), e ainda mais preferencialmente entre 80 e 500 kPa (0,8 e 5 bar).

Para alcançar conversões elevadas ao produto alternativo, o primeiro produto pode ser reagido em um segundo reator que é operado em pressões parciais elevadas de hidrogênio. No segundo reator, a pressão parcial de hidrogênio é pelo menos duas vezes a pressão parcial de hidrogênio no segundo reator, mais preferencialmente a pressão parcial de hidrogênio é pelo menos quatro vezes a pressão parcial de hidrogênio no primeiro reator.

As temperaturas respectivas dos primeiro e segundo reatores são preferencialmente acima do ponto de ebulição normal do primeiro produto.

O uso de hidrogênio tem uma vantagem adicional de reduzir o resíduo que tende a desativar os catalisadores que são úteis no processo descrito. Neste sentido, o hidrogênio pode ser usado como o gás purificador ou o gás removedor, bem como um reagente no primeiro reator. Por exemplo, no craqueamento do petróleo para gasolina, é bem-conhecido que hidrogênio reduz a formação de resíduo que tende a desativar o catalisador; entretanto, o uso de hidrogênio é mais caro que o craqueamento de petróleo na ausência de hidrogênio. Na prática da indústria de petróleo, craqueamento consideravelmente catalítico é desempenhado na ausência de hidrogênio com perda de produto, e equipamento especializado é dedicado à regeneração do catalisador desativado. Aquelas outras práticas diferem do uso presentlymente descrito do gás removedor de hidrogênio que é suficiente para reduzir a desativação do catalisador, mas é suficientemente baixo em quantidade e quantidade/pressão para permitir o cat-craqueamento de não-hidrogênio de dominar, por exemplo, a uma pressão menor que 5000 kPa (50 bar), enquanto a reação está em andamento.

Figura 14 mostra uma modalidade que implementa estes conceitos. Equipamento de processo 1400 o processo onde o hidrogênio é comprimido a proceder à segunda reação. Na figura 14, assim como a numeração é mantida com relação aos elementos idênticos como mostrado na figu-

ra 13. O processo de reação procede como descrito com relação à figura 13, exceto gás removedor de hidrogênio de baixa pressão 1402 é aplicado ao reator separador 102, for exemplo, a uma pressão levemente acima da pressão atmosférica. Embora alguns destes gases não resultem na produção de some propileno glicol, a remoção de acetol é predominante. Uma mistura de acetol, propileno glicol e vapor d'água passam pela linha e sobrecarga 402 ao condensador 1404, que condensa os vapores para uso no reator de ciclos 404. O hidrogênio existente é opcionalmente suplementado pelo hidrogênio adicional 106 para estabelecer as condições de reação preferidas discutidas acima.

Figura 15 mostra outra modalidade, do equipamento de processo 1500. Na figura 6, assim como a numeração é mantida com relação aos elementos idênticos como mostrado na figura 13. No equipamento de processo 1500, o efluente através da linha de sobrecarga intermediária 402 é aplicado a uma série de condensadores 1502, 1504 que diminuem em suas temperaturas relativas para condensar primeiro o acetol em condensador de acetol 1504 e depois água em condensador de água 1504. O acetol condensado é aplicado à linha 1506, por exemplo, pelo bombeamento da pressão necessária, para distribuição ao reator em ciclos 404. Efluente de água do condensador de água 604 é descarregado como água purificada 1508.

As pressões de hidrogênio (ou pressões parciais) para este processo nos vasos de reator respectivos podem ser menores do que é requerido para "bom" hidrocraqueamento e/ou hidrogenólise, mas suficientes para interromper a desativação do catalisador.

Além disso, para configurações de reator, outros métodos conhecidos na ciência para redução de formação de resíduo (muitas vezes um oligômero) é o uso de um solvente. O solvente pode reduzir a formação de resíduo ou dissolver o resíduo nisto prolongando a vida do catalisador. Solventes são preferencialmente líquidos não-reativos. Solventes supercríticos, tais como dióxido de carbono, foram demonstrados como eficazes para prolongar a vida do catalisador quando a formação de resíduo normalmente cobre o catalisador.

Aumento de Água da Reação

Água é eficaz na redução de formação de subprodutos para reações de fase de gás e geralmente aumento na seletividade do produto. Conteúdos de água preferidos são de 0% a 90% com o glicerol, acetol, e/ou hidrogênio restante, dependendo se a reação marcada é desidratação, hidrogenação ou ambas a desidratação ou hidrogenação. Conteúdos de água mais preferidos são de 25% a 75% com conteúdos de água máximos próximo de 33%. Uma desvantagem do conteúdo de água elevado é um aumento nas energias para criar a fase de gás para reação-custos de energia elevados aumentam custos de produção. Vantagens de conteúdo de água elevado incluem formação de subproduto na mesma temperatura de reação ou uso de temperaturas elevadas com carregamentos de catalisador inferiores, enquanto mantém as conversões iguais. Os dados de Exemplo 11 ilustram que o conteúdo de água elevado leva a uma razão melhor de produtos desejados a subprodutos indesejados. Aproximadamente, uma duplicação do conteúdo de água dos resultados em cerca de uma redução de 40% em subprodutos indesejáveis com relação ao acetol e propileno glicol desejado.

Hidrogênio adicional diminui a formação de subproduto, assim misturas de reação de fase de gás preferidas contêm tanto hidrogênio quanto água. Uma sinergia existe no uso da combinação de hidrogênio e água na alimentação; ou seja, a presença de hidrogênio provoca a evaporação da água mais uniformemente na faixa de temperatura entre 70°C e 150°C que permite, para aquecimento mais fácil, a recuperação através da troca de calor contracorrente entre os efluentes do reator e os reagentes de entrada. As condições preferidas seguintes nas alimentações do reator requerem:

- Para hidrogenólise de glicerol a propileno glicol:
 - Temperatura de 150°C a 300°C e mais preferencialmente de 200°C a 260°C.
 - Pressão acima da pressão de ponto de condensação e como descrito anteriormente onde a mistura de reação de fase de gás não contém essencialmente líquido, tem um pressão parcial de glicerol entre 1 e 50 kPa (0,01 e 0,5 bar) de glice-

rol.

- 5

 - Água de 1 parte por água em massa para cada 0,33 a 3 partes de glicerol incluindo a faixa de 0,333 a 1.
 - Hidrogênio em uma razão molar de hidrogênio a glicerol entre 1:1 e 50:1, mas mais preferencialmente entre 1,5:1 e 15:1.
- 10

 - Onde água e/ou hidrogênio na alimentação permite, para as temperaturas mais preferidas acima, mais elevadas que as modalidades anteriores desta invenção, por exemplo, uma temperatura de 255°C e um conteúdo de água de 55 % em peso com uma razão de hidrogênio a glicerol de 3:1 com uma reação de finalização para trocar equilíbrio para propileno glicol a uma temperatura próximo de 170°C (temperaturas inferiores favorecem propileno glicol).
- 15

 - Para desidratação de glicerol a acetol são a mesma como para hidrogenólise a propileno glicol, exceto:
 - Hidrogênio a uma razão molar de a glicerol entre 0:1 e 10:1, mais preferencialmente entre 0,1:1 e 1:1 e ainda mais preferencialmente menos que 0,5:1.
- 20

 - Para hidrogenação de acetol a propileno glicol:
 - Temperatura de 80°C a 240°C incluindo a faixa de 100°C a 150°C e mais preferencialmente de 150°C a 210°C.
 - Água de 1 parte por água em massa para cada 0,1111 a 3 partes de acetol incluindo as faixas de 0,333 a 3 e 0,333 a 1.
- 25

○ Hidrogênio está presente e fases para reagentes como gás ou mistura de gás e líquido onde as fases apresentam impacto aos carregamentos de hidrogênio.

Exemplos de conversão para acetol em propileno glicol com carregamento de catalisador de cobre-cromo a 5% e 1378,96 kPa (200 psig) de hidrogênio são 20%, 40%, 75%, 90%, 97% e >99% após quatro horas a temperaturas de 50, 100, 150, 175, 185, e 210 °C. Seletividade a propileno glicol diminuiu de 99% para 81% conforme a temperatura aumentou de 185 para

210°C. Quando produzindo apenas acetol, propileno glicol pode ser reciclado para a entrada de alimentação em um processo de reciclagem para extinção.

Figura 16 ilustra uma modalidade para mostrar aspectos de um processo para converter glicerol, primeiro para acetol em um ambiente aperfeiçoado com água e depois para propileno glicol. Fluxos de alimentação de processo incluem glicerol 1601, hidrogênio 1602, e água 1603 que podem ser em fluxos combinados ou separados. Estes fluxos são aquecidos das temperaturas de entrada pelo trocador de calor 1604; e pelo exemplo, uma possível temperatura de reação está entre 250°C e 260°C. As misturas aquecidas entram em um primeiro reator 1605 onde tanto acetol quanto propileno glicol são produzidos. A mistura é então resfriada para formar produtos de reator resfriados tendo pelo menos alguma condensação líquida com recuperação do calor. Os produtos do reator resfriados são preferencialmente separados, preferencialmente em uma coluna de destilação 1606, para produzir um fluxo pesado de produto que contém propileno glicol 1607 onde este fluxo pesado de produto é preferencialmente reciclado para a alimentação do reator. As sobrecargas de coluna 1606 são então aquecidas em um segundo trocador de calor 1608 a uma temperatura menor que a temperatura do primeiro reator tal como entre 140°C e 150°C. Este fluxo de temperatura inferior entra em um reator de temperatura inferior 1609 operado para substancialmente hidrogenar o acetol. Tal operação preferencialmente inclui manter uma temperatura abaixo de 150°C e uso de catalisadores altamente seletivos tais como rutênio em carbono. Produtos da reação são preferencialmente resfriados em um trocador de calor 1610 para recuperar o calor e depois separar em uma coluna de destilação 1611 para produzir um rico produto de propileno glicol 1612 e um fluxo rico em acetol que pode ser um fluxo secundário 1613 ou um fluxo de sobrecarga 1614. O fluxo de acetol é preferencialmente reciclado de volta ao reator de baixa temperatura 1609. Desenho de heurística bem-conhecido é seguido neste processo incluindo uso de bombas e compressores conforme necessário, reciclagem de materiais (incluindo reciclagem de hidrogênio) que aumentaria a rentabilidade do

processo, subprodutos de purificação conforme necessário, e calor de recuperação.

Falando de forma geral, os fluxos e operações de unidade da figura 16 podem ser descritos como a seguir para fazer propileno glicol de glicerol:

- O fluxo do produto saindo do primeiro reator 1605 é um produto intermediário contendo acetol e propileno glicol,
- A sobrecarga de coluna de destilação 1606 é um intermediário de acetol que contém menos de 2% de propileno glicol e preferencialmente menos de 0,5% de propileno glicol,
- O produto pesado da coluna de destilação 1606 contém menos de 30% de acetol e preferencialmente menos de 2% de acetol,
- O reator de temperatura inferior 1609 opera a uma temperatura pelo menos 30 °C abaixo do primeiro reator 1605 e este reator 1609 produz um efluente de a propileno glicol bruto, e
- O efluente de propileno glicol bruto é purificado em um processo de separação subsequente tal como coluna de destilação 1611 de modo que a coluna 1611 produza um produto de propileno glicol que contenha mais de 60% de propileno glicol e preferencialmente mais de 99% de propileno glicol.

Dados do Exemplo 11 indicam que etileno glicol é um produto formado diretamente pelo hidrocraqueamento de glicerol. Convertendo-se primeiro o glicerol em acetol a concentrações baixas de hidrogênio e depois hidrogenar o acetol em propileno glicol, produção reduzida de etileno glicol pode ser alcançada.

As reações desta modalidade têm tempos médios de residência no reator que são fortes funções de carregamentos do catalisador e temperatura do reator. Por exemplo, para desidratação e hidrogenólise do glicerol, a reação é de ordem aproximadamente zero com relação ao glicerol, e pri-

meira ordem com relação ao carregamento do catalisador. Para cada 4 horas de operação a 220°C, um catalisador de cobre-cromo irá converter uma quantidade de glicerol igual à massa do catalisador. Temperaturas mais altas convertem mais glicerol. Para hidrogenação de acetol em propileno glicol, o carregamento do catalisador é cerca de um décimo do necessário para desidratação do glicerol. Temperaturas mais altas reduzem os carregamentos do catalisador necessários para desidratação do glicerol. Como base neste ponto de partida, métodos conhecidos na ciência podem ser usados para identificar quantidades máximas de catalisador para colocar nos reatores. Mais catalisador não é necessariamente melhor desde que o carregamento de catalisador maior que carregamentos máximos irão aumentar seletividade para formação de subprodutos indesejados.

Exemplo 11

Impacto Benéfico da Água

Tabela 30 resume as condições de reação e converses de reação com o propósito de avaliar o impacto da água e do hidrogênio na qualidade do produto. Qualidades do produto mais altas têm razões mais altas de produtos desejados divididos por subprodutos. Tanto acetol quanto propileno glicol são produtos desejados. Em todos os casos, conteúdos mais altos de água proveram razões aperfeiçoadas. Estes dados indicam que etileno glicol é produzido diretamente da reação com glicerol como evidente da falta de etileno glicol no produto quando acetol é a alimentação.

Tabela 30 Impacto da água na reação. Reações incluem fluxo de fase de gás através de um pacote de reator ID de 1,27 cm (0,5 polegada) com cerca de 85 g de catalisador de cobre-cromo com taxas de alimentação de glicerol (ou acetol) de cerca de 200 g/h. Abreviações incluem Glyc., H₂, PG, e EG para glicerol, hidrogênio, propileno glicol, e etileno glicol. A porcentagem de glicerol é a porcentagem de glicerol na alimentação líquida com a água restante exceto com a alimentação era uma mistura de acetol e água.

Glyc.	T em C	H2 (l/min)	Área de Pico (divido por 1000,000)				Razões
			Acetol	PG	EG	Subprodutos Totais	

Propileno Glicol 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

Propileno Glicol 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 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

Propileno Glicol de Acetol. *Indica a porcentagem de acetol na alimentação da água.

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

Exemplos Adicionais do Desempenho do Reator

As tabelas seguintes resumem resultados do processo adicional do reator piloto.

Tabela 31 Equilíbrio constante e valores de energia livre de Gibbs para a Reação de Propileno Glicol em Acetol.

Temperatura do Reator [K]	P _{total} [kPa _{bar}]	YAC	YPG	YPG/YAC	Y _{H₂}	YPG/(YAC*YH ₂)	K _{eq} YPG/ (YAC*YH ₂ *P)	ΔG [J/gmol]
450	200(2)	0,06	0,85	13,55	0,89	17,84	7,58	-7579,35
454	200(2)	0,11	0,80	7,52	0,89	10,58	4,21	-5430,3
457	200(2)	0,11	0,82	7,73	0,89	10,59	4,33	-5572,69
454	200(2)	0,11	0,81	7,31	0,89	10,08	4,09	-5319,77
453	200(2)	0,11	0,83	7,88	0,89	10,61	4,41	-5590,19
456	200(2)	0,10	0,84	8,85	0,86	12,18	5,13	-6197,74
480	200(2)	0,15	0,72	4,69	0,86	7,63	2,74	-4020,2
476	100(1)	0,18	0,64	3,61	0,74	7,68	4,91	-6296,26
475	100(1)	0,21	0,68	3,30	0,74	6,52	4,44	-5887,31
477	400(4)	0,09	0,70	7,54	0,93	11,58	2,03	-2812,42
470	400(4)	0,05	0,83	15,78	0,92	20,60	4,27	-5675,43
493	200(1)	0,18	0,60	3,39	0,85	6,58	1,99	-2811,27
489	200(1)	0,17	0,59	3,45	0,85	6,89	2,02	-2865,41
510	100(1)	0,34	0,33	0,98	0,74	4,00	1,32	-1188,67
510	200(2)	0,33	0,33	1,00	0,85	3,55	0,59	2243,48
513	200(2)	0,22	0,40	1,80	0,85	5,31	1,06	-250,565
515	200(2)	0,21	0,34	1,63	0,85	5,61	0,96	158,9529
512	100(1)	0,30	0,34	1,11	0,73	4,51	1,52	-1779,86
515	400(4)	0,06	0,18	2,97	0,85	19,69	0,87	577,815
515	400(4)	0,18	0,44	2,44	0,85	6,46	0,72	1427,368
514	400(4)	0,08	0,36	4,43	0,92	13,55	1,21	-805,754
513	400(4)	0,12	0,52	4,45	0,92	9,34	1,21	-814,523
513	400(4)	0,13	0,51	3,97	0,91	8,47	1,09	-362,552
512	400(4)	0,22	0,57	2,59	0,92	4,94	0,71	1478,77

Tabela 32 Equilíbrio constante e valores de energia livres de Gibbs para a Reação de Acetol em Propileno Glicol.

Temperatura do Reator [K]	P _{TOTAL} [kPa/bar]	YAC	YPG	YPG/YAC	Y _{H₂}	YPG/(YAC*Y _{H2})	K eq, YPG/ (YAC*Y _{H2} *P)	ΔG [J/gmol]
457	200(2)	0,05	0,30	6,52	0,86	25,62	3,79	-5059,54
475	100(1)	0,10	0,17	1,79	0,48	21,56	3,70	-5171,55
475	200(2)	0,05	0,21	3,78	0,85	21,74	2,23	-3172,27
474	100(1)	0,07	0,28	3,93	0,75	18,54	5,25	-6534,36
476	400(4)	0,03	0,31	11,02	0,92	39,06	2,99	-4333,03
474	400(4)	0,03	0,27	8,91	0,92	35,93	2,43	-3496,03
476	400(4)	0,02	0,31	12,58	0,92	44,10	3,43	-4879,46
484	100(1)	0,07	0,18	2,41	0,72	19,24	3,37	-4888,07
490	200(2)	0,06	0,17	2,71	0,87	18,49	1,56	-1817,34
493	200(2)	0,10	0,14	1,36	0,87	11,56	0,78	993,421
494	200(2)	0,07	0,20	2,84	0,87	16,25	1,64	-2022,76
491	200(2)	0,06	0,21	3,29	0,87	18,02	1,89	-2607,56
494	200(2)	0,06	0,18	2,94	0,84	19,18	1,74	-2272,33
516	200(2)	0,18	0,16	0,91	0,84	6,72	0,54	2634,137
513	100(1)	0,14	0,13	0,96	0,64	11,44	1,50	-1725,2
515	100(1)	0,13	0,14	1,02	0,71	10,53	1,43	-1536,74
514	100(1)	0,06	0,09	1,53	0,71	22,71	2,15	-3267,45
514	100(1)	0,06	0,10	1,56	0,71	22,91	2,19	-3342,4
512	100(1)	0,12	0,12	1,05	0,72	11,85	1,45	-1576,73
515	400(4)	0,05	0,16	3,25	0,91	22,41	0,90	472,8089
513	400(4)	0,06	0,21	3,77	0,92	19,43	1,03	-110,795
517	400(4)	0,12	0,14	1,15	0,92	9,05	0,31	4975,326

Tabela 33 Efeito da temperatura e pressão nos subprodutos totais da reação de glicerol em propileno glicol.

Temperatura do Reator [°C]	Pressão de descarga [kPa/bar]	Temperatura do Reator [K]	Subprodutos Totais [% em 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

Tabela 34 Efeito do tempo de residência nos subprodutos da reação de glicerol em propileno glicol.

Temperatura do reator [°C]	Pressão de Des-cargar [kPa/bar]	Vazão de Hidro-gênio [(pés ³)/min]	Volume do Reator [pés ³]	Tempo de resi-dência [min]	Subprodutos to-tais [% em peso]	Conteúdo de Água [% em peso]
220	100(1)	0,59	0,05	0,08	6,29	18,52
220	100(1)	0,78	0,05	0,06	15,5	21,96
220	200(2)	1,28	0,05	0,04	4,27	18,93
220	200(2)	0,87	0,05	0,06	4,98	13,71
220	200(2)	0,87	0,05	0,06	5,37	13,30
221	200(2)	0,18	0,05	0,28	11,36	20,74
220	200(2)	0,18	0,05	0,28	18,65	21,01
221	200(2)	0,18	0,05	0,28	16,46	23,29
220	400(4)	1,06	0,05	0,05	4,54	17,16
220	400(4)	0,78	0,05	0,06	1,58	15,73
238	100(1)	0,09	0,05	0,56	45,29	15,72
241	100(1)	0,09	0,05	0,56	42,06	14,02
240	100(1)	0,18	0,05	0,28	21,31	25,70
237	200(2)	0,18	0,05	0,28	22,32	24,01
236	200(2)	0,18	0,05	0,28	22,01	24,09
240	200(2)	0,18	0,05	0,28	29,03	26,63
240	400(4)	0,18	0,05	0,28	42,86	28,78
240	400(4)	0,35	0,05	0,14	17,59	26,51

Tabela 35 Efeito do conteúdo de água nos subprodutos da reação de glicerol em propileno glicol

Temperatura do Reator [°C]	Pressão de Descarga [kPa/bar]	Conteúdo de Água [% em peso]	Subprodutos totais [% em 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
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

Tabela 36 Efeito da temperatura e pressão nos subprodutos da reação de propileno glicol em acetol,

Temperatura do reator [°C]	Pressão de Descarga [kPa/bar]	Temperatura do reator [K]	Subprodutos Totais [% em 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

Tabela 37 Efeito do tempo de residência nos subprodutos da reação de propileno glicol em acetol

Temperatura do reator [°C]	Pressão de des-carga [kPa(bar)]	Vazão de Hidro-gênio [L/min]	Vazão de Hidrogê-nio [(pes ³ /min)]	Volume do reator [pes ³]	Tempo de re-sidência [min]	Subprodutos to-tais [% em peso]
177	200(2)	5,0	0,2	0,05	0,28	3,13
178	200(2)	5,0	0,2	0,05	0,28	5,11
184	200(2)	5,0	0,2	0,05	0,28	4,02
181	200(2)	5,0	0,2	0,05	0,28	4,53
182	200(2)	5,0	0,2	0,05	0,28	3,99
183	200(2)	5,0	0,2	0,05	0,28	3,35
203	100(1)	2,5	0,1	0,05	0,56	18,94
202	100(1)	5,0	0,2	0,05	0,28	10,41
207	200(2)	5,0	0,2	0,05	0,28	10,84
204	400(4)	2,5	0,1	0,05	0,56	8,79
197	400(4)	5,0	0,2	0,05	0,28	1,82
220	200(2)	5,0	0,2	0,05	0,28	16,62
216	200(2)	5,0	0,2	0,05	0,28	18,99
239	100(1)	2,5	0,1	0,05	0,56	21,51
237	100(1)	5,0	0,2	0,05	0,28	27,84
237	200(2)	5,0	0,2	0,05	0,28	25,22
240	200(2)	5,0	0,2	0,05	0,28	27,74
242	200(2)	5,0	0,2	0,05	0,28	35,03
242	400(4)	5,0	0,2	0,05	0,28	30,03
242	400(4)	5,0	0,2	0,05	0,28	19,7
241	400(4)	5,0	0,2	0,05	0,28	39,39
240	400(4)	10,0	0,4	0,05	0,14	21,98
240	400(4)	10,0	0,4	0,05	0,14	25,35
239	400(4)	2,5	0,1	0,05	0,56	16,43

Tabela 38 Efeito da temperatura e pressão nos subprodutos da reação de acetol em propileno glicol.

Temperatura do reator [°C]	Pressão de descarga [kPa/bar]	Temperatura do reator [K]	Subprodutos totais [% em 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
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

Tabela 39 Efeito do tempo de residência nos subprodutos da reação de acetol em propileno glicol.

Temperatura do reator [°C]	Pressão de Des-carga [kPa(bar)]	Vazão de Hidro-gênio [L/min]	Vazão de Hidro-gênio [(pes ³)/min]	Volume de reator [pes ³]	Tempo de residência [min]	Subprodutos totais [% em peso]
184	200(2)	5,0	0,18	0,05	0,28	2,94
202	100(1)	2,5	0,09	0,05	0,56	8,12
201	100(1)	5,0	0,18	0,05	0,28	4,48
202	200(2)	5,0	0,18	0,05	0,28	6,11
201	400(4)	2,5	0,09	0,05	0,56	5,20
203	400(4)	2,5	0,09	0,05	0,56	4,04
203	400(4)	5,0	0,18	0,05	0,28	6,63
211	100(1)	2,5	0,09	0,05	0,56	12,63
217	200(2)	5,0	0,18	0,05	0,28	13,58
220	200(2)	5,0	0,18	0,05	0,28	14,83
221	200(2)	5,0	0,18	0,05	0,28	12,56
218	200(2)	5,0	0,18	0,05	0,28	12,27
221	200(2)	5,0	0,18	0,05	0,28	14,79
241	100(1)	2,5	0,09	0,05	0,56	34,39
241	100(1)	2,5	0,09	0,05	0,56	38,74
240	100(1)	5,0	0,18	0,05	0,28	17,74
242	100(1)	5,0	0,18	0,05	0,28	29,39
239	100(1)	10,0	0,35	0,05	0,14	16,08
243	200(2)	5,0	0,18	0,05	0,28	29,96
244	400(4)	2,5	0,09	0,05	0,56	41,81
242	400(4)	5,0	0,18	0,05	0,28	11,84
240	400(4)	10,0	0,35	0,05	0,14	12,77

Tabela 40 Efeito da Temperatura e Pressão na Formação de Propileno Glicol de Acetol.

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

Exemplos Adicionais de Catalisadores de Hidrogenação Eficaz

A maioria dos experimentos validando as modalidades destas invenções foi demonstrada usando um catalisador de cobre-cromo. A Tabela 41 resume uma análise de catalisadores adicionais para a hidrogenação de acetol em propileno glicol.

- Tabela 41 Efeito do tempo de residência nos subprodutos da reação de acetol em propileno glicol. As reações estavam em 185°C, 1400 kPa (14 bar) de sobrepressão de hidrogênio, e o tempo de reação foi de 4 horas.

Forneecedor	Descrição	Conversão de Acetol (%)	Seletividade de Propileno Glicol (%)
Grace Davison	Cobre de Raney	99,07	91,72
Degussa	5% de Paládio/Carbono	76,22	74,26
Sud-Chemie	Cobre-Zinco a	91,56	87,17
Sud-Chemie	Cobre/Alumina b	82,67	96,91
Sud-Chemie	Cobre Cromo c promovido por Ba e Mn	96,89	98,92
Sud-Chemie	Cobre Cromo d	98,22	93,86
Sud-Chemie	Cobre Cromo promovido por Ba e Mn	74,22	95,97
Engelhard	Cobre Cromo promovido por Mn f	98,00	96,08
In-house	Cobre /Silica g	82,67	93,67
Grace Davison	Níquel de Raney	99,56	98,90
Degussa	5% de Platina/Carbono	72,89	88,71
Johnson Matthey	5% de Rutênio/Carbono	100,00	100,00
Alfa Aesar	Níquel/Silica-alumina	73,78	81,20
Johnson Matthey	Níquel/Carbono	90,22	89,16

Composições Nominais (% em peso):

a CuO (33), ZnO (65), Al₂O₃ (2)

b CuO (56), Al₂O₃ (34), MnO₂ (10)

c CuO (45), Cr₂O₃ (47), MnO₂ (3,5), BaO (2,7)

d CuO (50), Cr₂O₃ (38)

e CuO (41), Cr₂O₃ (46), BaO (13)

f CuO (36), Cr₂O₃ (33), MnO₂ (3)

g 23% em peso de cobre em suporte de sílica

Aplicabilidade para Mecanismos mais amplos de Reação

O processo que foi mostrado e descrito tem provado ser eficaz para a produção de acetol e propileno glicol, mas não é limitado para os mecanismos de reação das figuras 2 e 3. O processo e o equipamento de processo são geralmente aplicáveis a uma faixa de reações tendo mecanismos gerais similares incluindo, pelo menos, quatro classes de tais reações no contexto da discussão abaixo.

Uma primeira classe de reação catalítica de fase líquida ocorre onde um reagente (por exemplo, glicerol) distribui predominantemente em uma fase líquida, e o reagente é convertido a pelo menos um primeiro produto (por exemplo, acetol) que tem um ponto de ebulição pelo menos 20°C menos na temperatura do que o reagente.

Uma segunda classe de reação catalítica de fase líquida ocorre onde o reagente reage em um mecanismo paralelo com hidrogênio para formar pelo menos um produto alternativo (por exemplo, propileno glicol) onde o produto alternativo tem um ponto de ebulição que é pelo menos 20°C menor em temperatura do que o reagente. A seletividade para formação do(s) produto(s) alternativo (s) desta segunda reação é maior que 0,5 quando na presença de hidrogênio e pressões parciais de hidrogênio em excesso de 10 MPa (100 bar).

Uma terceira classe de reação procede substancialmente em paralelo à primeira reação incluindo o reagente formando uma espécie de resíduo de alto peso molecular que diretamente ou indiretamente reduz a eficácia do catalisador promovendo a primeira reação.

Uma quarta classe de reação que ocorre quando hidrogênio está presente que substancialmente inibe a formação do resíduo da terceira reação onde a taxa de formação de resíduo é reduzida para pelo menos 50% com a pressão parcial de hidrogênio em 5 MPa (50 bar).

O processo inclui uso em configurações de reator apropriado, tal como o equipamento de processo discutido acima.

Aqueles versados na técnica irão apreciar que a discussão anterior ensina por meio de exemplo, não por limitação. As instrumentalidades

- descritas apresentam métodos e materiais preferidos, e não podem ser construídos para impor limitações excessivas à invenção. O escopo das invenções patenteáveis dos inventores é definido pelas reivindicações, e nada mais. Além disso, os inventores aqui em diante declaram que sua invenção
- 5 depende da Doutrina de Equivalentes para proteger o escopo completo dos seus direitos nos quais é reivindicado.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para converter glicerol em um produto, em seletividade alta para uma mistura de acetol e propilenoglicol em qualquer combinação e em uma seletividade baixa para etileno glicol, caracterizado pelo
5 fato de que compreende:

contatar uma fase de mistura de reação de gás com um catalisador heterogêneo em uma temperatura na faixa de 150°C a 280°C, em que a mistura de reação de fase de gás essencialmente não contém qualquer líquido e tem uma pressão parcial de glicerol entre 10^3 a 5×10^4 Pa (0,01 e
10 0,5 bar) de glicerol e uma pressão parcial de hidrogênio entre 10^3 a 5×10^5 Pa (0,01 e 5 bar) de hidrogênio e uma pressão total entre 2×10^3 a 5×10^5 Pa (0,02 e 5 bar), para formar vapores efluentes que compreendem acetol e propilenoglicol.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
15 fato de que a pressão parcial de hidrogênio é de 10^3 a 10^4 Pa (0,01 a 0,1 bar) de hidrogênio de modo que o acetol esteja predominante nos vapores efluentes relativos ao propilenoglicol.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que compreende ainda a condensação dos vapores efluentes para
20 render um primeiro condensado que é predominantemente acetol líquido relativo ao propilenoglicol líquido.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que compreende ainda introduzir um gás hidrogênio ao primeiro condensado que é predominantemente acetol líquido relativo ao propilenoglicol
25 líquido com um catalisador que é capaz de hidrogenar o acetol líquido para formar uma segunda mistura de reação, e aquecer a segunda mistura de reação a uma temperatura entre 50°C a 250°C a uma pressão entre 10^5 a 5×10^7 Pa (1 e 500 bar) para formar um segundo produto de reação líquido que compreende propilenoglicol.

30 5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a temperatura à qual a segunda mistura de reação é aquecida está em uma faixa entre 80°C a 150°C.

6. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que compreende ainda a remoção do propilenoglicol do segundo produto de reação líquido através da extração com o gás hidrogênio.

5 7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que compreende condensar o propilenoglicol a partir do gás hidrogênio em um segundo condensador para prover um segundo condensado que compreende propilenoglicol líquido.

10 8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que compreende ainda a reciclagem do gás hidrogênio anteriormente introduzido não usado de volta para o primeiro condensado que é predominantemente acetol líquido relativo ao propilenoglicol líquido.

15 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pressão parcial de hidrogênio é maior do que 10^4 Pa (0,1 bar) facilitando deste modo uma quantidade aumentada de propilenoglicol nos vapores efluentes relativos ao acetol.

20 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador heterogêneo usado na etapa de contato contém pelo menos um elemento dos Grupos I ou VIII da Tabela Periódica, rutênio, cobre, cromita e combinações dos mesmos.

25 11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pressão parcial de glicerol é menor do que a pressão parcial do ponto de condensação do glicerol na mistura da reação, e maior do que um quarto da pressão parcial do ponto de condensação na mistura da reação.

30 12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a pressão parcial de glicerol é maior do que a metade da pressão parcial do ponto de condensação na mistura da reação.

13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a temperatura está na faixa de 150°C a 250°C.

35 14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a temperatura está na faixa de 185°C a 240°C.

15. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que a mistura da reação da fase gasosa contém água em uma quantidade de 1 parte de massa de água para cada 0,333 a 1 parte de glicérol e hidrogênio, e está presente em uma relação molar hidrogênio para glicérol entre 0,1 :1 e 15:1.

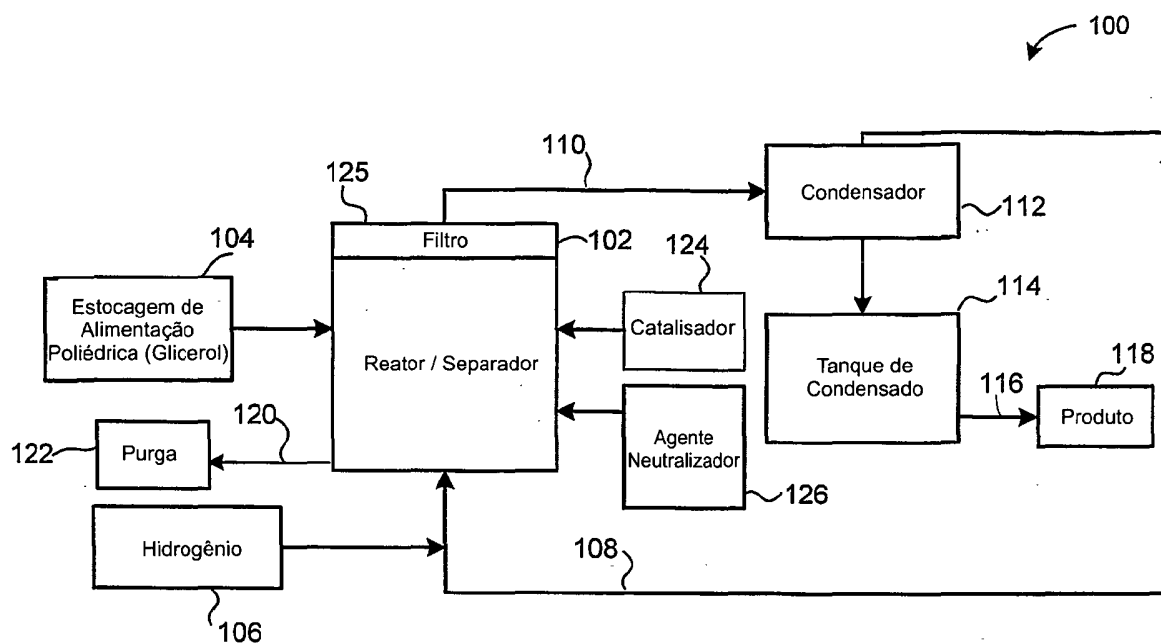


FIG. 1

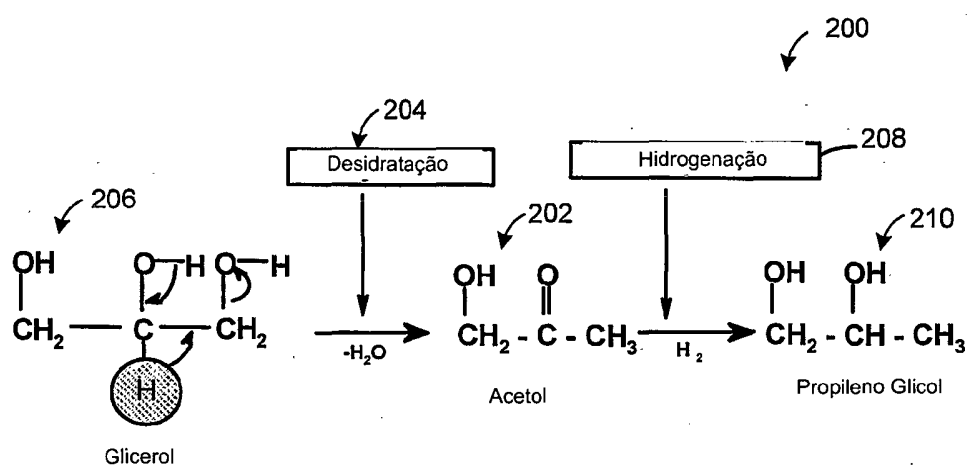


FIG. 2

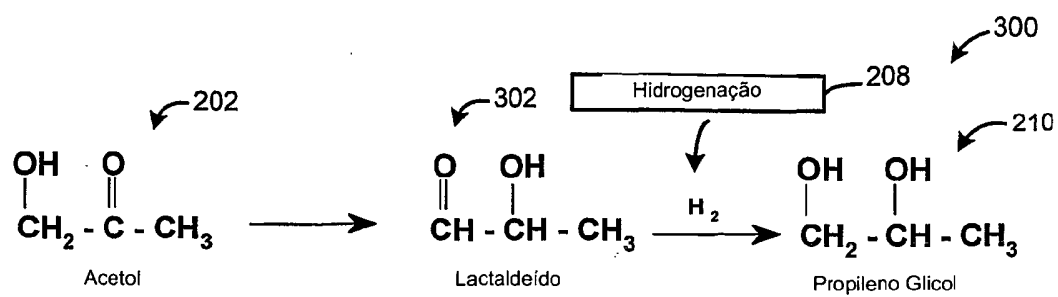


FIG. 3

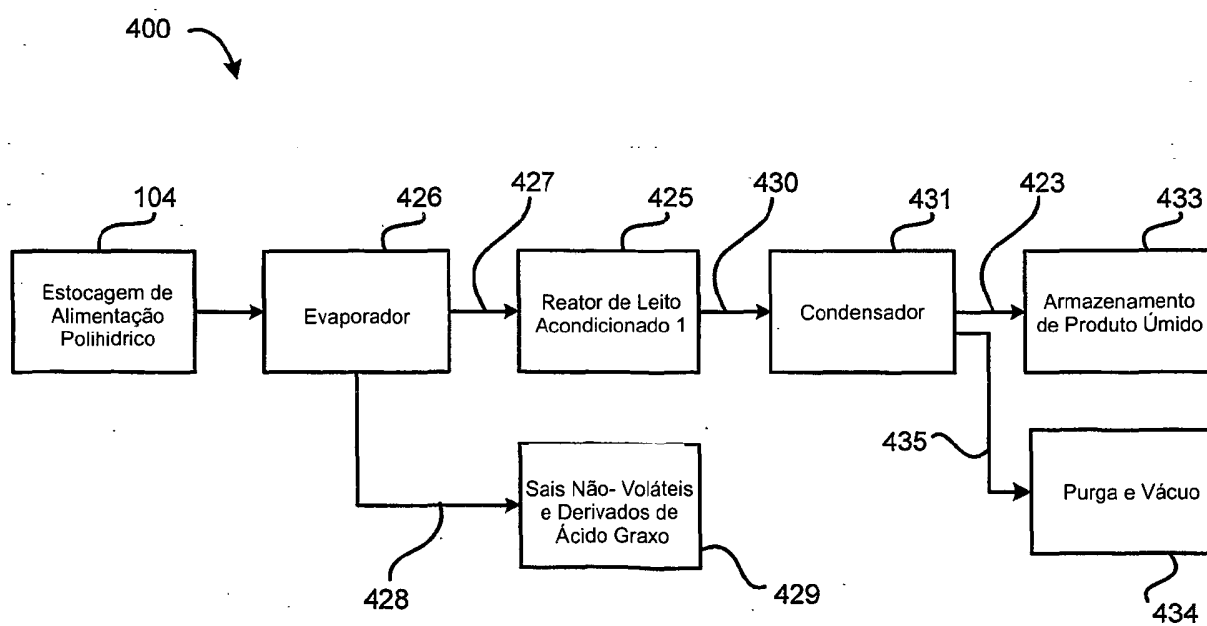


FIG. 4

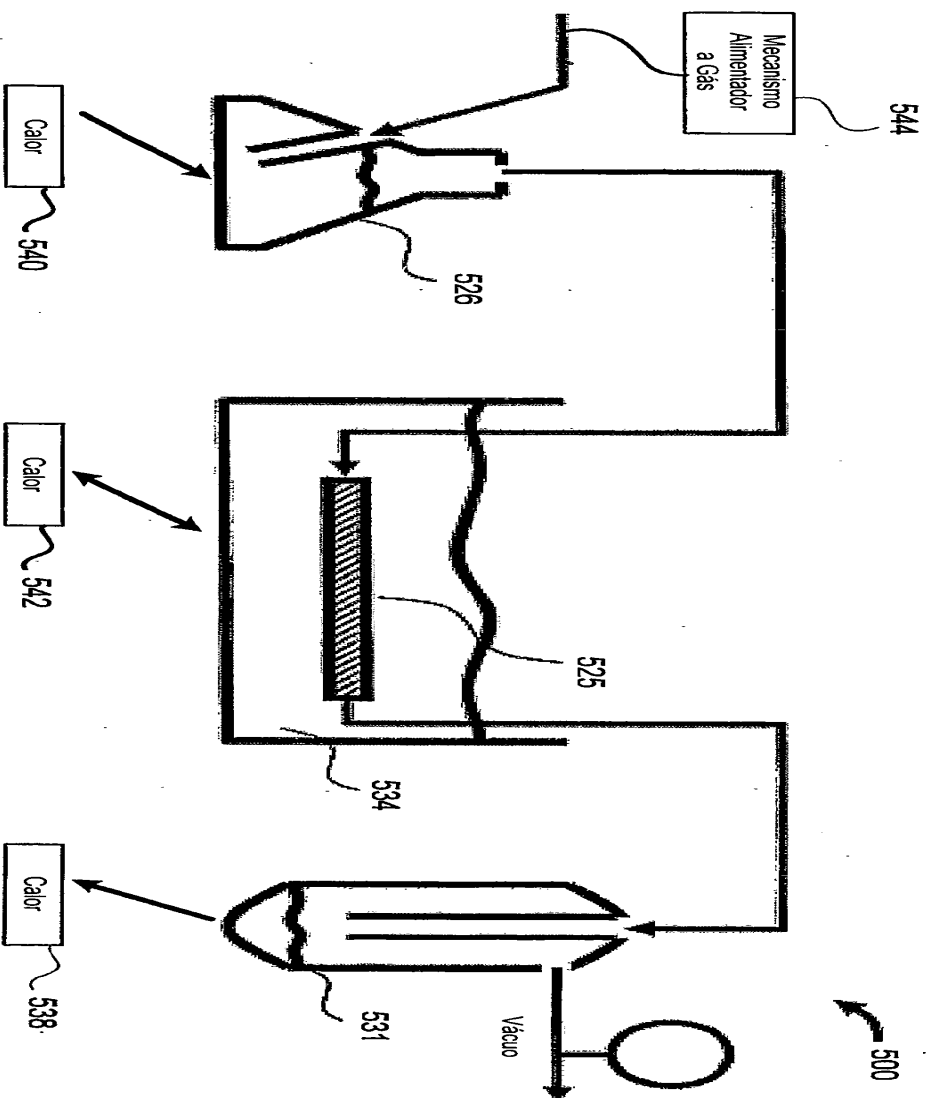


FIG. 5

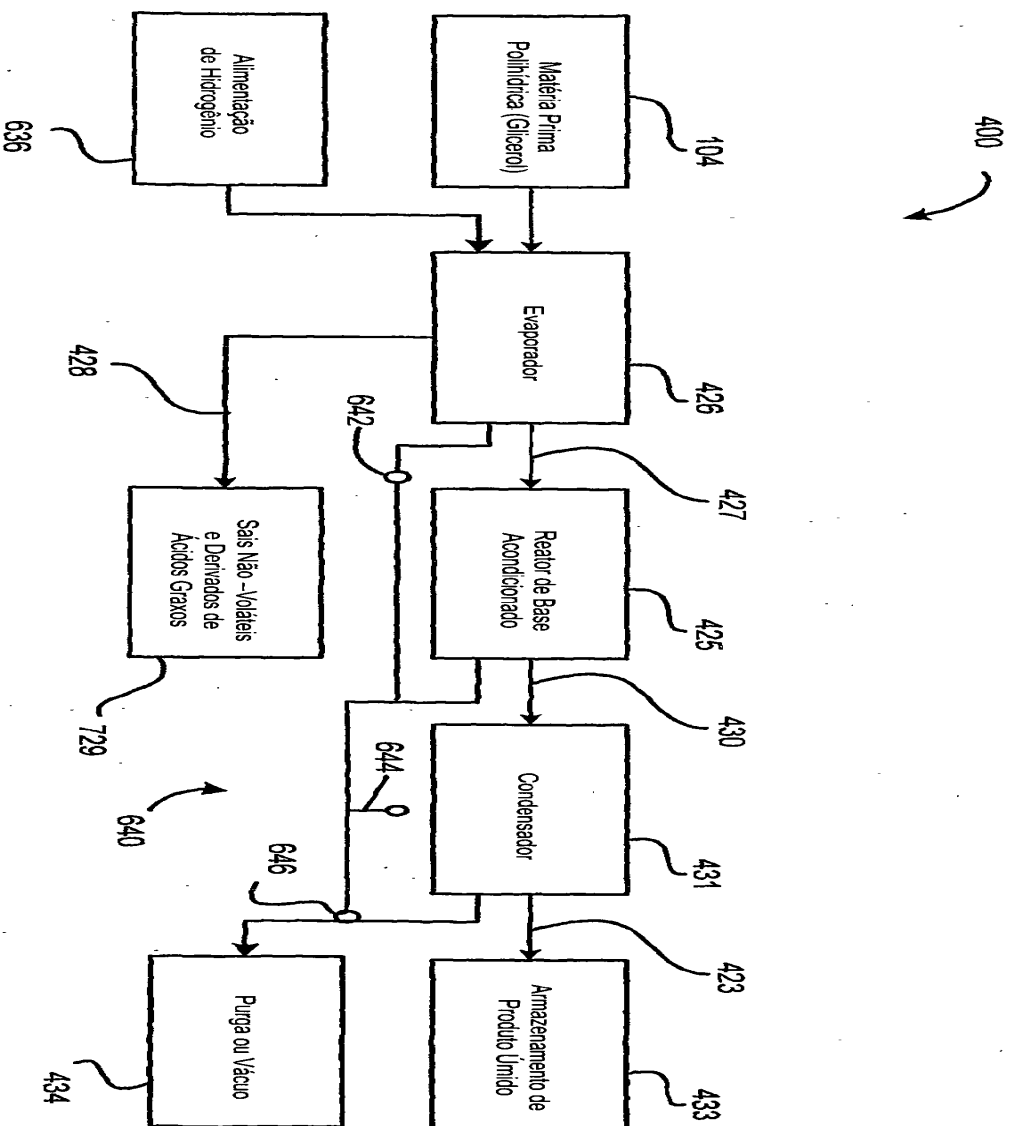


FIG. 6

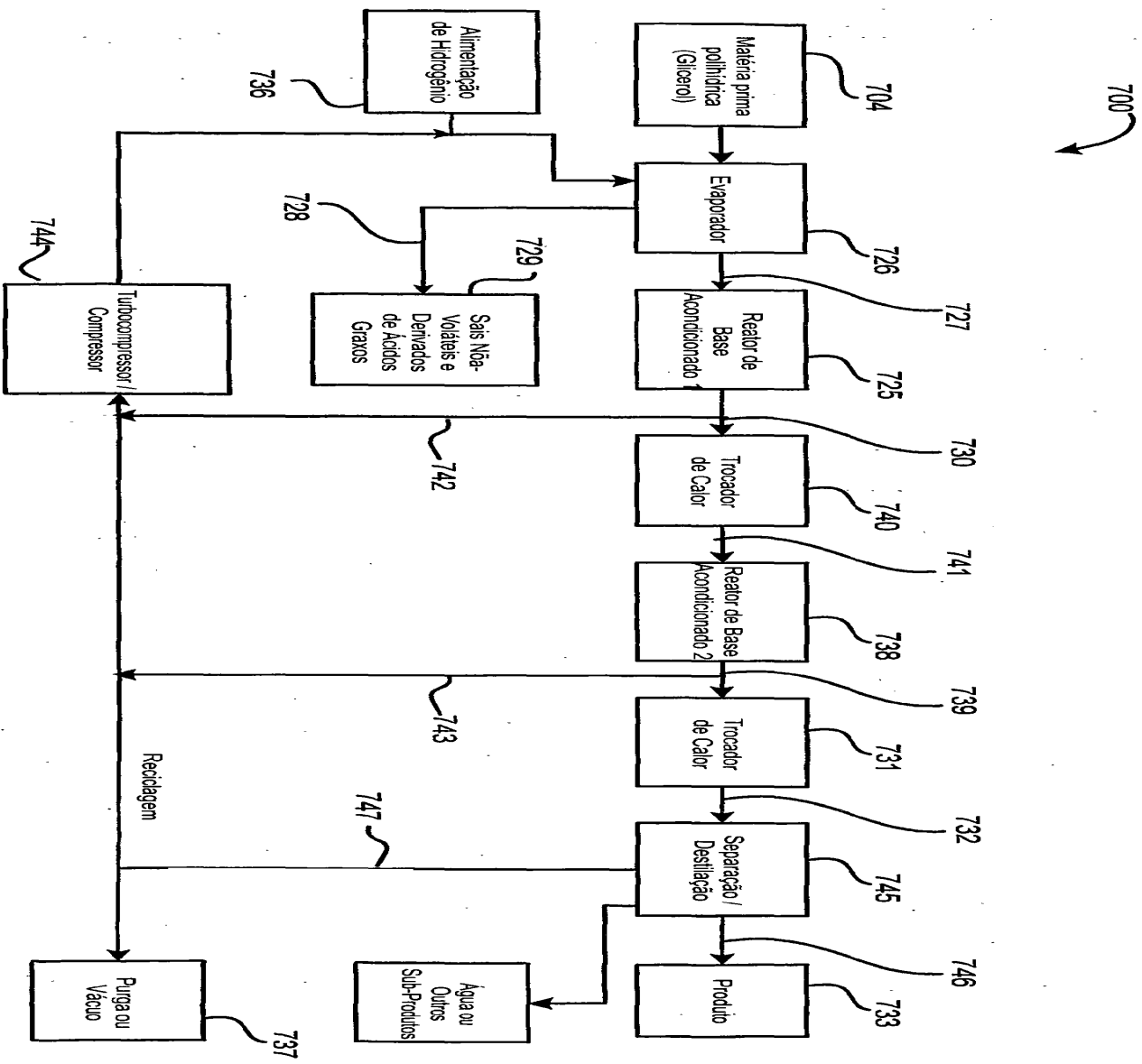


FIG. 7

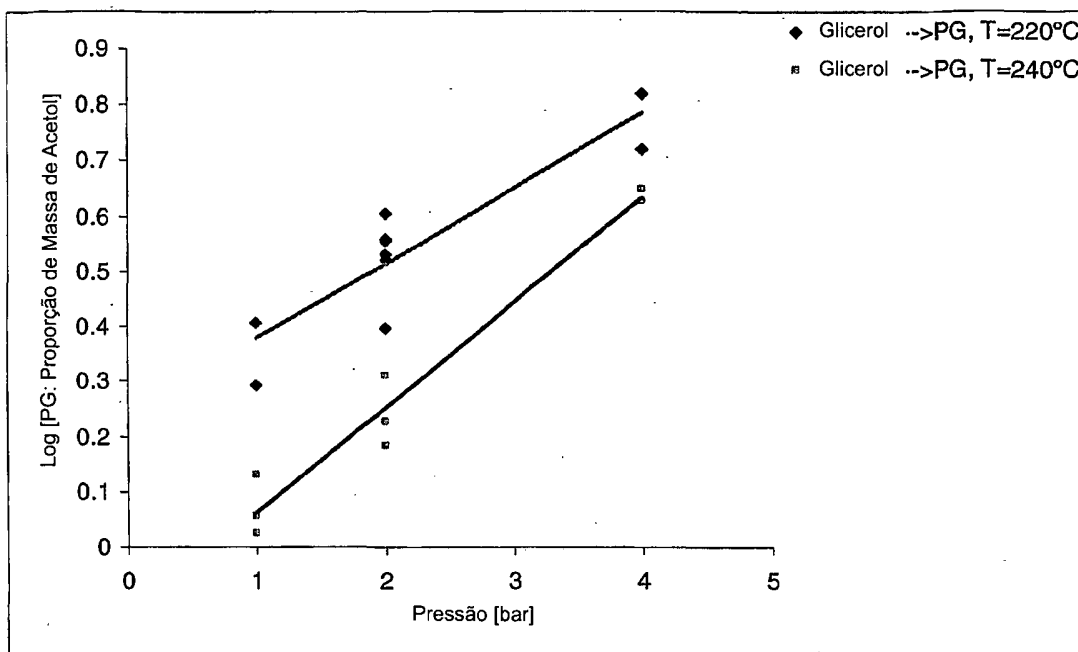
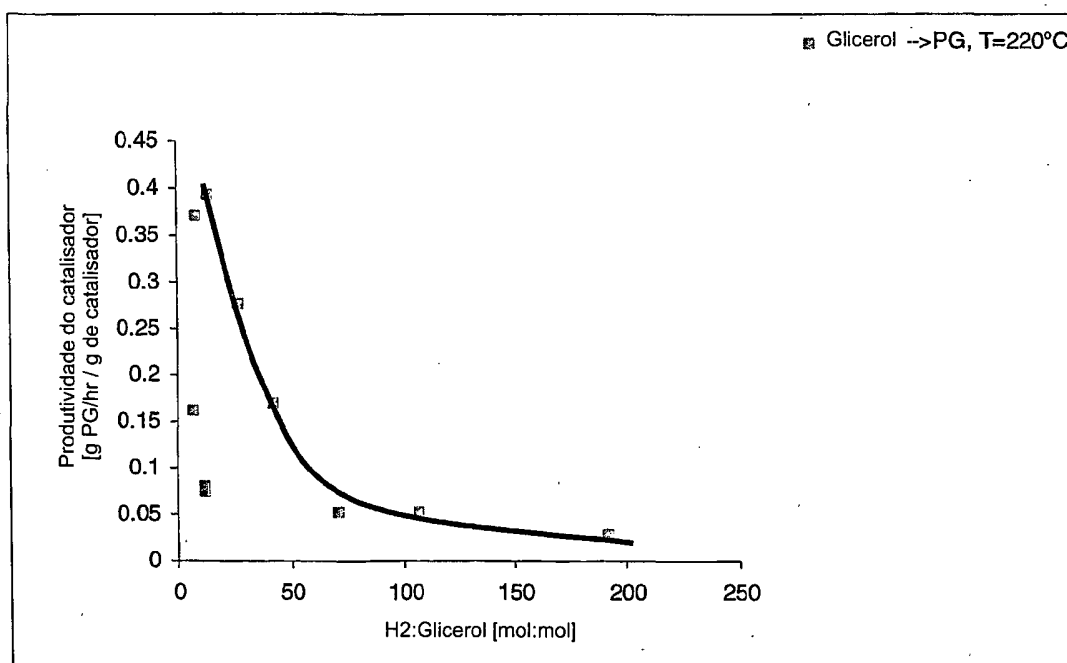
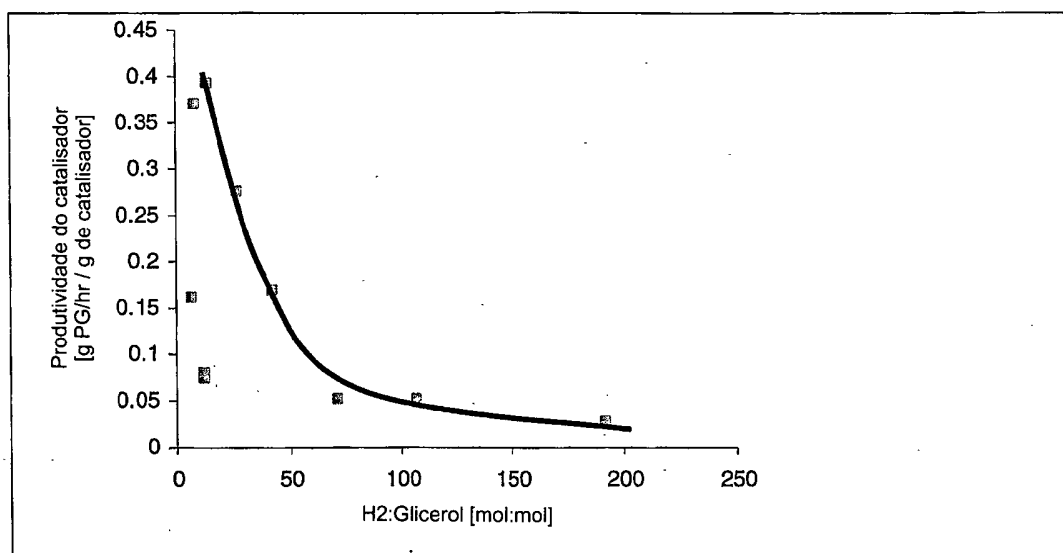


FIG. 8



**FIG. 10**

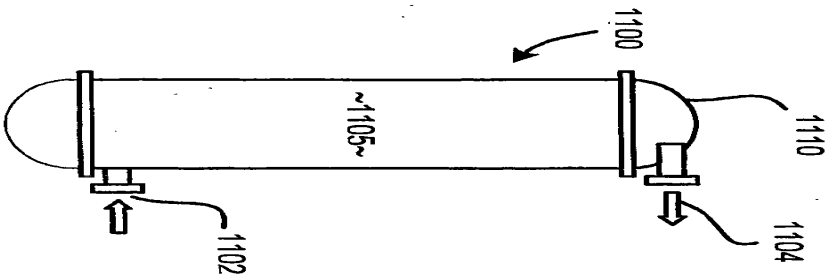


FIG. 11A

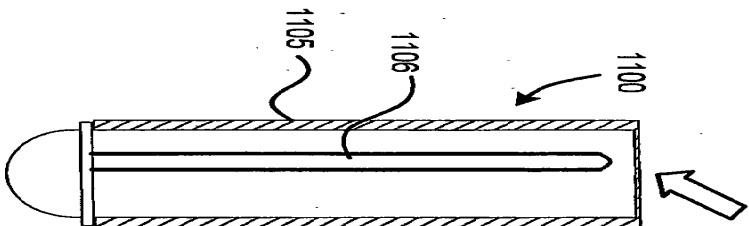


FIG. 11B

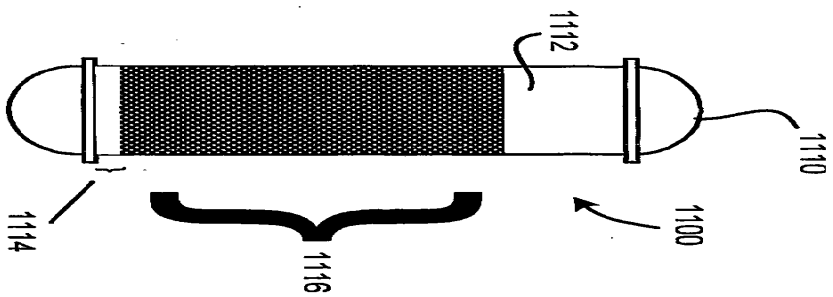
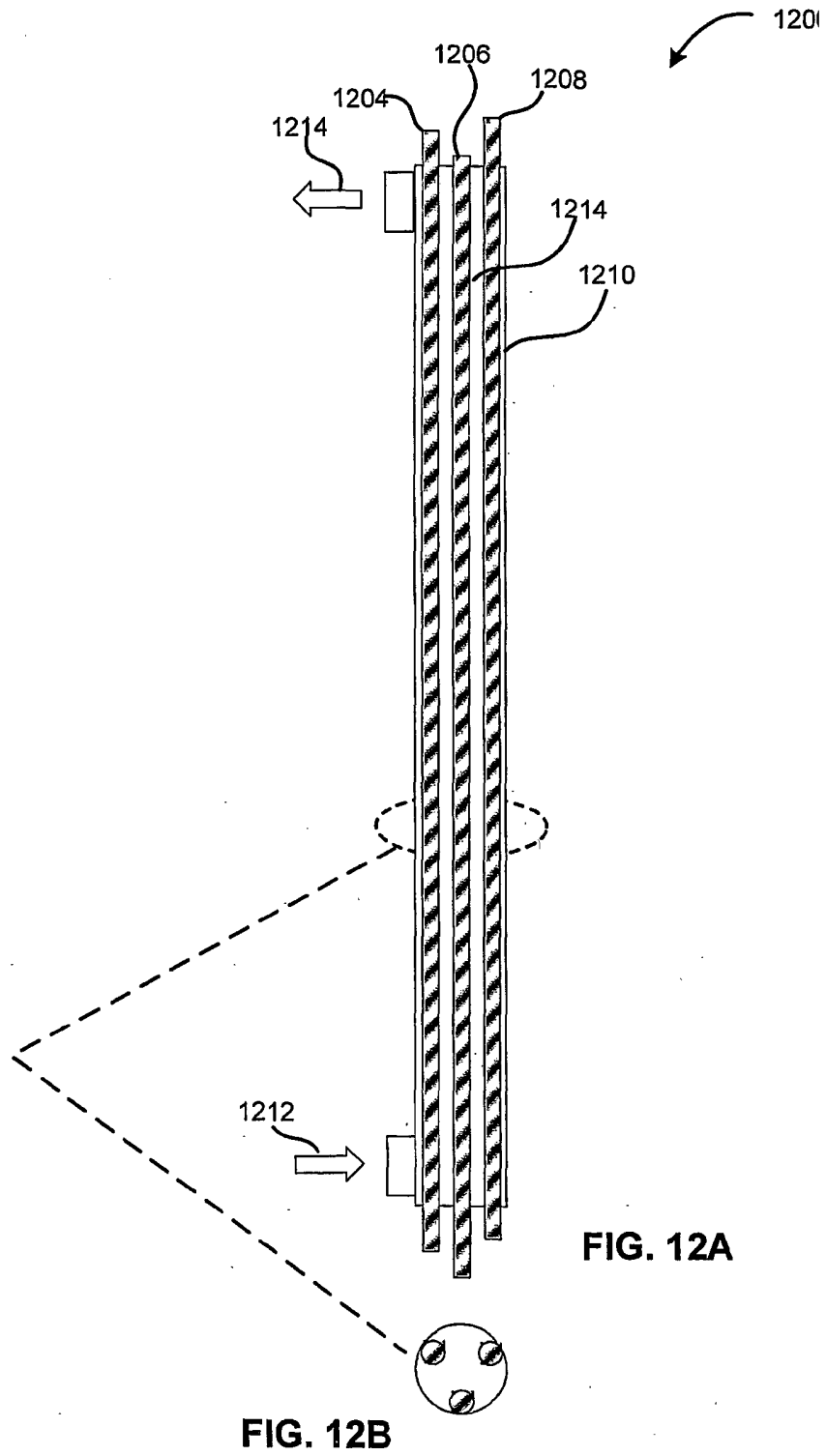


FIG. 11C



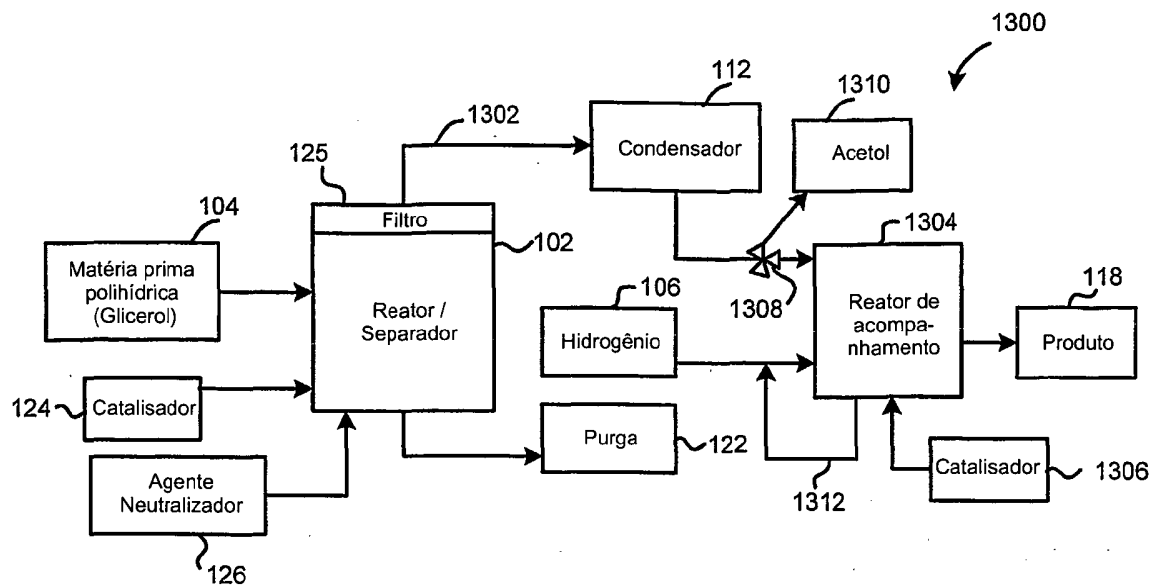
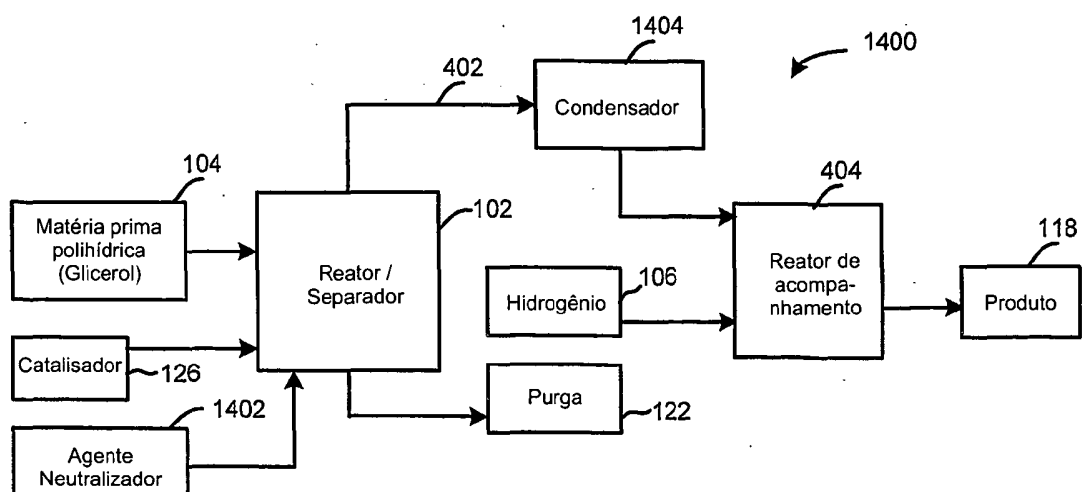


FIG. 13



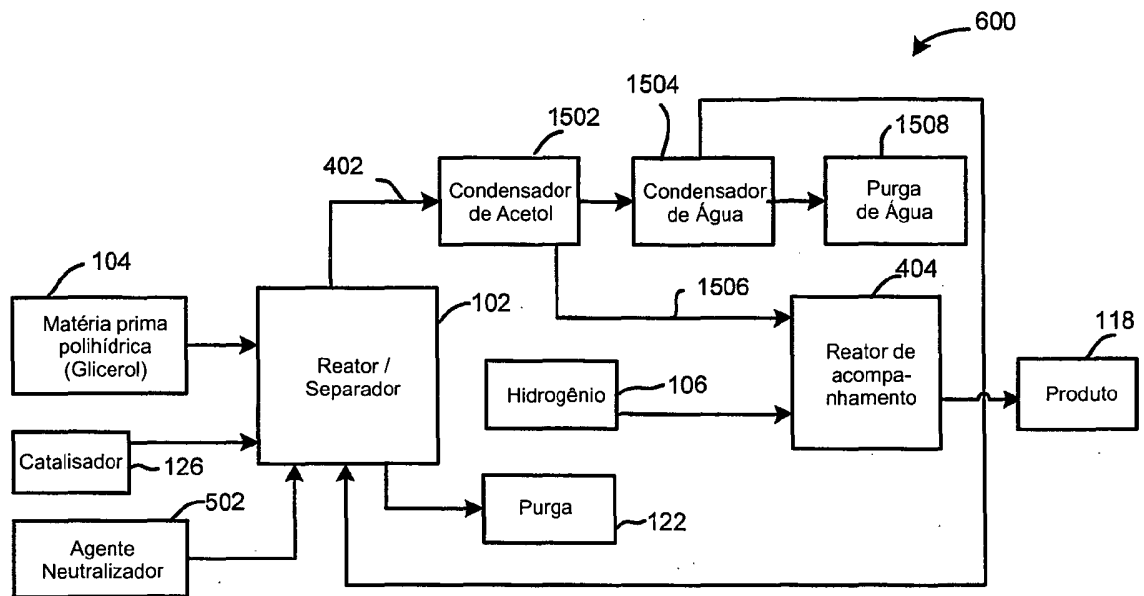


FIG. 15

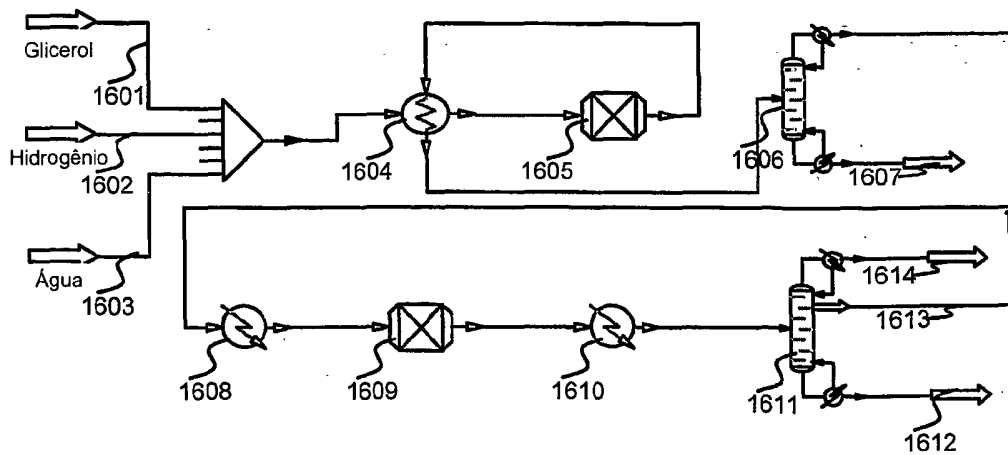


FIG. 16

RESUMO

Patente de Invenção **"PROCESSO PARA CONVERTER GLICEROL EM UM PRODUTO EM SELETIVIDADE ALTA"**.

5 A presente invenção refere-se a um processo de separação reativa que converte glicerina em alcoóis inferiores, que têm pontos de ebulição de menos do que 2000C, em redimentos altos. A conversão de glicerina natural em propileno glicol através de um intermediário de acetol é executada a temperaturas de 150° a 2500C em pressões de 10^5 Pa x $2,5 \times 10^6$ Pa1 a 25 bar). As aplicações de propileno glicol preferidas são como um composto de
10 descongelamento, anti-resfriamento ou um composto anticongelamento. O catalisador preferido para esse processo é de cobre-crômio.