



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0507874-1 B1



(22) Data do Depósito: 24/03/2005

(45) Data de Concessão: 12/03/2019

(54) Título: PROCESSOS PARA CONVERTER GLICEROL EM PROPILENO GLICOL E TAMBÉM EM ACETOL COM SELETIVIDADE ELEVADA

(51) Int.Cl.: C09K 3/18; C09K 5/20; C07C 45/52; C07C 49/17; C07C 29/145; (...).

(30) Prioridade Unionista: 25/03/2004 US 60/556,334.

(73) Titular(es): GALEN J. SUPPES; WILLIAM RUSTY SUTTERLIN; MOHANPRASAD A. DASARI.

(72) Inventor(es): GALEN J. SUPPES; WILLIAM RUSTY SUTTERLIN; MOHANPRASAD A. DASARI.

(86) Pedido PCT: PCT US2005009901 de 24/03/2005

(87) Publicação PCT: WO 2005/095536 de 13/10/2005

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/09/2006

(57) Resumo: "MÉTODO DE PRODUZIR ÁLCOOIS INFERIORES DE GLICERAL". A presente invenção refere-se a um processo de separação reativo que converte Glicerina em álcoois inferiores, tendo pontos de ebulição menores do que 200°C, em produções elevadas. A conversão de glicerina natural em propileno glicol através de um Intermediário de acetol é obtida em temperaturas de 150° a 250°C em uma pressão variando de 1 e 25 bar. As aplicações preferidas do propileno glicol são como um anticongelamento, composto de descongelamento, ou composto anticongelamento. O catalisador preferido para este processo em um pó de cobre-cromo.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"PROCESSOS PARA CONVERTER GLICEROL EM PROPILENO GLICOL E TAMBÉM EM ACETOL COM SELETIVIDADE ELEVADA".

PEDIDOS RELACIONADOS

[001] Este pedido reivindica o benefício de prioridade para o pedido de patente provisório dos Estados Unidos número de série 60/556.334 depositado em 25 de março de 2004, e é uma continuação-em-parte de Pedido de Patente dos Estados Unidos de co-pendência número de série 10/420,047 depositado em 21 de abril de 2003, que reivindica o benefício de prioridade para os pedidos de patente provisório dos Estados Unidos: números de série 60/374.292, depositado em 22 de abril de 2003 e Nº 60/410.324, depositado em 13 de setembro de 2003, todos os quais são aqui incorporados por referência.

ANTECEDENTES

1. Campo da Invenção

[002] A presente invenção refere-se geralmente a um processo para processamento de gorduras e óleos de valor adicionado para produzir 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 produzir produtos com base em glicerol e derivados de glicerol, tal como anticongelamento e outros produtos.

2. Descrição da Técnica Relacionada

[003] Processamento convencional de glicerol natural em propanodióis emprega um catalisador, por exemplo, como reportado nas Patentes dos Estados Unidos nºs 5.616.817, 4.642.394, 5.214.219 e US 5.276.181. Estas patentes reportam a hidrogenação bem-sucedida de glicerol para formar propanodióis. Nenhum dos processos mostrados por estas patentes fornece uma mistura de produto de reação direta que é adequada para uso como anticongelante. Nenhum fornece condições

e reações de processo que adequadamente otimizam a mistura de produto de reação resultante para uso direto como anticongelante. Nenhum trata do uso de carga de alimentação de glicerol natural bruto não refinado, e nenhum destes processos são baseados na destilação reativa.

[004] A Patente dos Estados Unidos nº 5.616.817 emitida por Schuster e outro descreve a hidrogenação catalítica de glicerol para produzir propileno glicol em produção elevada, tal como uma produção de 92%, com formação associada de n-propanol e álcoois inferiores. A conversão de glicerol é substancialmente completa empregando um catalisador misto de cobalto, cobre, manganês, e molibdeno. As condições de hidrogenação incluem uma pressão de 100 a 700 bar e uma temperatura variando de 180°C a 270°C. As condições de processo preferidas incluem uma pressão de 200 a 325 bar e uma temperatura de 200°C a 250°C. As pressões menores induzem à reações incompletas e as pressões maiores crescentemente formam álcoois de cadeia curta. Uma alimentação de glicerol bruto pode ser usada, tal como é obtenível da transesterificação de gorduras e óleos, porém precisa ser refinada por destilação de trilha curta para remover contaminantes, tal como ácido sulfúrico que é comumente utilizado no processo de transesterificação. A alimentação deve conter glicerol em pureza elevada com não mais do que 20% de água por peso.

[005] A Patente dos Estados Unidos nº 4.642.394 emitida por Che e outro descreve um processo para hidrogenação catalítica de glicerol empregando um catalisador que contém tungstênio e um metal de Grupo VIII. As condições de processo incluem uma pressão variando de 7,03 Kg/cm² a 1.054,60 Kg/cm² (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 14,06 a 703,06 Kg/cm² (200 a 10.000 psi). A reação emprega condições de reação básicas, tal como pode ser forneci-

do 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 empregado para estabilizar e ativar o catalisador. Os exemplos de trabalho mostram que as produções de processo podem ser alteradas empregando-se diferentes catalisadores, por exemplo, onde a produção de propanodióis pode ser ajustada de 0% a 36% com base no peso reportado de reagente de glicerol.

[006] As Patentes dos Estados Unidos nºs 5.214.219 emitida por Casale, e outro e 5.266.181 emitida por Matsumura, e outro, descrevem a hidrogenação catalítica de glicerol empregando um catalisador de cobre/zinco. As condições de processo incluem uma pressão variando de 5 MPa a 20 MPa e uma temperatura maior do que 200°C. As condições de processo preferidas incluem uma pressão variando 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% em peso em água ou álcool, e isto é preferivelmente de 30% a 40% por peso. A reação pode ser ajustada para produzir quantidades significantes de gás de hidrocarboneto e/ou ácido láctico, de modo que a geração de gás seja elevada quando a formação de ácido láctico for baixa e a formação de ácido láctico seja elevada quando a geração de gás for baixa. Esta diferença é uma 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 hidrocarboneto na mistura de reação por percentagens molares, e propanodióis de 27% a 80%. A eficiência de conversão de glicerol varia de 6% a 100%.

SUMÁRIO

[007] O processo no momento descrito faz avanços na técnica e supera os problemas delineados acima produzindo produtos de valor

superior, tal como anticongelamento; de hidrogenação de cargas de alimentação de glicerol natural.

Em um aspecto, o processo produz uma composição anti-congelamento derivada de glicerol que pode ser misturada com água para uso como um fluido de radiador para veículos ou como um fluido de permuta de aquecimento em uma construção. Em outro aspecto, uma composição anticongelamento ou descongelante com base em propileno glicol pode também ser produzida pelo processo aqui descrito, onde o anticongelamento com base em propileno glicol é produzido de uma carga de alimentação de glicerol natural.

[008] Em uma modalidade, o processo é empregado para converter glicerol em propileno glicol com alta seletividade. Uma carga de alimentação contendo glicerol que contém 50% ou menos por peso de água é combinada com um catalisador que é capaz de hidrogenar glicerol. A mistura de reação é aquecida para uma temperatura variando de 150° a 250°C durante um intervalo de tempo de reação que varia de 2 a 96 horas em uma pressão variando de 1 e 25 bar. A carga de alimentação mais preferivelmente contém de 5% a 15% de água por peso. O catalisador é preferivelmente um catalisador heterogêneo, tal como paládio, níquel, ródio, cobre, zinco, cromo e combinações destes.

[009] Os vapores de produto de reação podem ser removidos ou separados da mistura de reação durante a etapa de aquecimento. Onde a reação é limitada por uma ausência de hidrogênio, um produto de acetol e/ou lactaldeído é formado. Estes produtos de reação podem ser hidrogenados em uma outra etapa de reação para produzir propileno glicol. Alternativamente, a reação para converter glicerol em acetol prossegue simultaneamente com hidrogenação quando hidrogênio suficiente está presente.

[0010] As cargas de alimentação contendo glicerol, particularmente

preferidas, incluem aquelas que são produzidas de recursos biorrenováveis, tais como óleos vegetais e especialmente óleo de soja. A carga de alimentação pode, por exemplo, ser fornecidas como o subproduto de glicerol bruto de uma alcoólise de álcool de C₁ to C₄ alquila de um glicerídeo. Em tais casos, os produtos de reação do processo descrito podem ser fornecidos para uso direto como um anticongelamento, agente descongelante, ou agente anticongelante, ou os produtos de reação, podem ser misturados com outros materiais para tal uso. Um produto típico desta natureza pode conter em uma base livre de água de cerca de 0,5% a cerca de 60% de glicerol, e de cerca de 20% a cerca de 85% de propileno glicol. Outros produtos podem conter em uma base livre de água de cerca de 10% a cerca de 35% de glicerol, de cerca de 40% a cerca de 75% de propileno glicol, e de cerca de 0,2% a cerca de 10% de álcool de C₁ to C₄ alquila. Dependendo da natureza da carga de alimentação, pode também estar presente cerca de 1% a 15% por peso de um subproduto de resíduo da resina para converter o glicerol.

[0011] Um processo para produzir anticongelamento de um subproduto de glicerol bruto de uma alcoólise de álcool de C₁ a C₄ alquila de um glicerídeo começa com uma etapa de neutralização da carga de alimentação de glicerol bruto para obter um pH entre 5 e 12. O álcool de C₁ a C₄ e água são separados da carga de alimentação de glicerol bruto tal que as concentrações combinadas de água e C₁ a C₄ álcoois sejam menores do que cerca de 5% em peso. A alimentação de glicerol bruto separada é contatada com um catalisador de hidrogenação e hidrogênio em uma pressão entre cerca de 1 e 200 bar e em uma temperatura entre cerca de 100°C e 290°C durante um período de tempo suficiente para obter uma conversão do glicerol entre 60 e 90%. A pressão de contato usualmente varia de 1 a 20 bar.

[0012] O processo para converter glicerol em propileno glicol pode

ser interrompido limitando-se ou eliminando-se o reagente de hidrogênio. Isto resulta na produção de acetol e/ou lactaldeído. Estes produtos podem ser fornecidos como uma carga de alimentação para uma outra reação catalisada com hidrogênio para completar a conversão em propileno glicol. O processo de conversão de acetol ou lactaldeído em propileno glicol tem alta seletividade. Uma carga de alimentação contendo um acetol ou lactaldeído com menos do que 50% em peso de água é combinada com um catalisador que é capaz de hidrogenar acetol e/ou lactaldeído para formar uma mistura de reação. A mistura de reação é aquecida para uma temperatura variando de 50° a 250 °C durante um intervalo de tempo de reação variando de 0 a 24 horas em uma pressão variando de 1 e 25 bar. O tempo de reação é preferivelmente maior do que 0,5 horas. Em algumas modalidades, a carga de alimentação contendo acetol ou lactaldeído empregada na etapa de combinação pode conter de 0% a 35% em água em acetol por peso. O catalisador empregado na etapa de combinação pode ser um catalisador heterogêneo selecionado do grupo que consiste em paládio, níquel, ródio, cobre, zinco, cromo e combinações destes. A temperatura empregada na etapa de aquecimento preferivelmente varia de 150°C a 220°C. A pressão empregada na etapa de aquecimento preferivelmente varia de 10 a 20 bar.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0013] Figura 1 é um diagrama de fluxo de bloco esquemático ilustrando o separador de reator preferido com um reator, condensador, e tanque condensado, e reciclo de hidrogênio não reagido.

[0014] Figura 2 é um esquema do mecanismo de reação proposto para conversão de glicerol em propileno glicol por meio de intermediário de acetol.

[0015] Figura 3 é um esquema da modalidade alternativa de duas etapas proposta para converter glicerol em acetol e então converter

acetol em propileno glicol.

[0016] Figura 4 é um esquema do mecanismo de reação proposto para conversão de acetol em propileno glicol por meio de intermediário de lactaldeído.

[0017] Figura 5 é um esquema da modalidade alternativa de duas etapas proposta para converter glicerol em acetol e em seguida converter acetol em propileno glicol, onde o hidrogênio é empregado para o primeiro reator em uma pressão menor e em seguida o hidrogênio é comprimido para uso no segundo reator.

[0018] Figura 6 é um esquema da modalidade alternativa de duas etapas proposta para converter glicerol em acetol e em seguida converter acetol em propileno glicol, onde o hidrogênio é empregado para o primeiro reator em uma pressão menor e a água é removida dos efluentes de vapor do primeiro reator para permitir a purga da água do sistema.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

[0019] Será agora mostrado e descrito por meio de exemplos não limitantes um processo para produzir álcoois inferiores de carga de alimentação de glicerol para fornecer anticongelamentos com base em glicerol e/ou com base em propileno glicol. Os álcoois inferiores incluem, por exemplo, como acetol e propileno glicol. Os usos preferidos de misturas de produto de reação que são derivados do processo incluem, porém não estão limitados a fluidos descongelantes, fluidos anticongelamento, e aplicações anticongelamento. Estes usos dos anticongelantes com base em glicerol e/ou com base em propileno glicol trocam o uso de etileno glicol tóxico e não-renovável por anticongelante derivado de glicerol não tóxico e renovável. Com referência a isto, o uso de propileno glicol que é derivado de glicerol natural é uma alternativa renovável para propileno glicol derivado de petróleo. Outros usos a jusantes para propileno glicol incluem qualquer substituição ou

substituição de etileno glicol ou glicerol por propileno glicol.

Equipamento Para Preparação de Separação Reativa de Anticongelamento de Poliálcoois Como Glicerol.

[0020] Um método de preparar anticongelamento de glicerol inclui a reação em uma temperatura variando de 150° a 250° C e em algumas modalidades esta temperatura é mais preferivelmente de 180°C a 220°C. A reação ocorre em um vaso de reação. As pressões no vaso de reação são preferivelmente de 1 a 25 atmosferas (ou de 1 a 25 bar) e em algumas modalidades esta pressão é mais preferivelmente entre 5 e 18 atmosferas. O equipamento de processo pode incluir, por exemplo, um reator nestas condições de temperatura e pressão, conectado a um condensador e tanque condensado, onde o condensador está preferivelmente em uma temperatura entre cerca de 25°C e 150°C e em algumas modalidades esta é mais preferivelmente entre 25° e 60°C.

[0021] A Figura 1 fornece um diagrama de fluxo de bloco de equipamento de processo 100 incluindo um reator-separador 102. Uma carga de alimentação poliídrica 104, por exemplo, contendo glicerol, é introduzida em etapas ou continuamente no reator separador 102. O hidrogênio 106 é adicionado à linha de hidrogênio 108 para promover conversão de glicerol 104 em propileno glicol dentro do reator-separador 102. As temperaturas de processo são tal que uma destilação ocorra com a formação ou presença de propileno glicol, álcoois de cadeia curta, e água, que vaporizam e fluem através da linha aérea 110 para um condensador 112. A maior parte dos vapores de álcool, água e propileno glicol condensa-se no condensador 112 e é coletada no tanque condensado 114 para descarga através da linha de descarga 116 como o produto 118. O hidrogênio não reagido e vapores restantes do condensador 112 são reciclados novamente para o reator-separador 102 através da linha de ciclo de hidrogênio 108.

[0022] Os produtos de reação 118 são removidos do tanque condensado 112 através da linha de descarga 116, e a mistura de reação dentro do reator-separador 102 pode ser purgada periodicamente ou em uma taxa de fluxo lenta através da linha de purga 120 para obter a mistura de purga 122. A purga é necessária ou desejável quando subprodutos de reação não voláteis são formados e quando metais ou ácidos inorgânicos, tal como catalisadores de biodiesel residual, estão presente na carga de alimentação poliidrica 104. Os catalisadores e componentes úteis, tais como glicerol e propileno glicol, são preferivelmente recuperados da mistura de purga 122.

[0023] A reação dentro do reator-separador 102 é catalisada, e pode ser facilitada em intervalos periódicos ou pela introdução contínua de um catalisador adequado 124, que pode ser qualquer catalisador que seja adequado para uso em conversão de glicerol em álcoois inferiores, tal como acetol e/ou propileno glicol. O catalisador 124 pode residir dentro do reator-separador como um leito embalado, ou a distribuição do catalisador 124 dentro do reator-separador 102 pode ser melhorada empregando-se o gás de hidrogênio 108 para fornecer um leito fluidizado, ou por agitação (não mostrado). Os reatores de suspensão agitados de uma reação de fase líquida com um produto aéreo de vapor são preferidos. O catalisador 124 é misturado com a carga de alimentação poliidrica 104 que está sofrendo reação no reator separador 102 para facilitar o rompimento de ligações de carbono-oxigênio ou carbono-carbono incluindo, porém não limitada à hidrogenação. Como aqui empregado, a hidrogenólise e hidrogenação são termos alternáveis.

A título de exemplo a reação de glicerol com hidrogênio para formar propileno glicol e água é referidas frequentemente como hidrogenação neste texto. Os catalisadores adequados para este propósito podem incluir sem limitação, tais metais como platina, paládio, rutênio, cromo,

níquel, cobre, zinco, ródio, cromo, rutênio, e combinações destes. Os catalisadores podem ser depositados sobre um substrato, tal como um substrato de alumina. Os melhores catalisadores são não-voláteis, e são preferivelmente prevenidos de sair do reator separador 102 para dentro do tanque condensado 114. Um filtro 125 na linha de descarga aérea 110 do reator separador 102 retém os catalisadores sólidos no reator separador 102. Nenhuma limitação é colocada ou implicada em se o catalisador é solúvel ou sólido, o estado oxidativo do catalisador, ou o uso de suportes sólidos ou quelados solúveis.

[0024] Os tempos de reação em condições preferidas podem variar de 2 horas a 96 horas, e este é mais preferivelmente de 4 a 28 horas. O tempo de reação pode ser definido como o volume de líquido no reator dividido pela taxa de fluxo determinada a média pelo tempo de líquidos no reator. Enquanto os tempos de reação preferidos são maiores que 2 horas, o tempo de residência médio em cargas maiores de catalisador 124 pode ser menor do que uma hora e tipicamente maior do que 0,5 horas. Enquanto temperaturas preferidas são até 250°C, o reator separador pode ser operado em temperaturas até 270°C com resultados satisfatórios.

[0025] A carga de alimentação poliídrica 104 preferivelmente contém glicerol. Em um sentido mais amplo, a carga de alimentação poliídrica 104 pode conter, por exemplo, de 5% a substancialmente 100% de um poliol, por exemplo, glicerol, sorbitol, açúcares de carbono 6, açúcares de carbono 12, amidos e/ou celulose.

[0026] Como ilustrado na Figura 1, o equipamento de processo 100 é preferivelmente configurado para fornecer hidrogênio 106 como um reagente; entretanto, o uso de hidrogênio é opcional. Produtos comercialmente valiosos podem ser formados como intermediários que coletam-se no tanque condensado na ausência de hidrogênio. Consequentemente, o uso de hidrogênio 106 é preferido, porém não neces-

sário. Por exemplo, os intermediários coletados no tanque condensado 114 podem incluir acetol (hidróxi-2-propanona), que pode ser submetido à hidrogenólise no outro processo, que é mostrado abaixo na Figura 3. Em adição aos reagentes, o material dentro do reator separador 102 pode conter água, sais, ou resíduo de catalisadores de processos anteriores.

[0027] Um tipo de carga de alimentação poliídrica 104 pode conter glicerol que é preparado por transesterificação de óleos ou ácidos graxos, por exemplo, como descrito em pedido de co-pendência número de série 10/420.047 depositado em 23 de abril de 2003, que é incorporado por referência na mesma extensão, como pensado totalmente replicado aqui. Em uma carga de alimentação poliídrica 104 deste tipo, 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.

[0028] Uma vantagem do emprego do equipamento de processo 100 é que os produtos de álcool voláteis são removidos da mistura de reação quando eles são formados dentro do reator separador 102. A possibilidade de degradação destes produtos por exposição contínua às condições de reação é comensuradamente diminuída em virtude de sua remoção. Além disso, os produtos de reação voláteis são inerentemente removidos dos catalisadores para fornecer produtos relativamente claros. Esta técnica de reação-separação é especialmente vantajosa para catalisadores que são solúveis com e emulsificados na mistura de reação.

[0029] Uma classe preferida de catalisador 124 é o catalisador de cromito de cobre, $(\text{CuO})_x (\text{Cr}_2\text{O}_3)_y$. Este tipo de catalisador é útil no processo e é geralmente disponível comercialmente. Nesta classe de catalisador, as composições nominais de cobre expressas como CuO

e cromo expresso como Cr_2O_3 podem variar de cerca de 30 a 80% em peso de CuO e 20 a 60% em peso de Cr_2O_3 . As composições catalisadoras contendo cerca de 40 a 60% em peso de cobre e 40 a 50% em peso de cromo são preferidos.

[0030] Os catalisadores preferidos para uso como catalisador 124, em adição ao cobre e cromo previamente descritos, também incluem o óxido de bário e óxido de manganês ou quaisquer de suas combinações. O uso de bário e manganês é conhecido aumentar a estabilidade do catalisador, isto é, a vida de catalisador efetiva. As composições nominais para bário expresso como óxido de bário podem variar de 0 a 20% em peso e que para manganês expresso como óxido de manganês pode variar de 0 a 10% em peso. As composições catalisadoras mais preferidas compreendem de 40% a 60% em peso de CuO , 40 a 55% em peso de Cr_2O_3 , 0 a 10% em peso de óxido de bário e 0 a 5% em peso de óxido de manganês.

Mecanismo de Reação

[0031] De acordo com um mecanismo proposto por Montassier e outro (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, seguido por hidrogenação do aldeído insaturado intermediário. Este mecanismo de reação foi observado não aplicar-se em nossa investigação.

[0032] A Figura 2 mostra um mecanismo de reação preferido 200 para uso no reator-separador 102 de Figura 1, e para cujo processo as condições podem ser adequadamente ajustadas como acima descrito. Como mostrado na Figura 2, hidroxiacetona (acetol) 202 é formada, e este é possivelmente um Intermediário de trilha alternativa para formar propileno glicol por um diferente mecanismo. O acetol 202 é formado por desidratação 204 de uma molécula de glicerol 206 que sofre redis-

posições intramoleculares como mostrado. Em uma subsequente etapa de hidrogenação 208, o acetol 202 também reage com o hidrogênio para formar propileno glicol 210 com um mol de subproduto de água resultante da etapa de desidratação 204.

[0033] Estudos anteriores para investigar o efeito de água sobre a reação de hidrogenólise indicou que a reação ocorre mesmo na ausência de água com um 49,7% de produção de propileno glicol. Além disso, e a título de exemplo, a reação é facilitada pelo uso de um catalisador de cromito de cobre, que pode ser reduzido em uma corrente de hidrogênio antes da reação. Neste caso, as incidências de espécies de hidroxila de superfície que toma parte na reação é eliminada. As observações acima mencionadas contradizem o mecanismo proposto por Montassier e outro, onde a água está presente na forma de espécies de hidroxila de superfície ou como uma parte de reagentes.

EXEMPLO 1

Confirmação de Mecanismo de Reação

[0034] Uma experiência foi realizada 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 de glicerol. A temperatura variou de 150°C a 250°C e mais especificamente de 180°C a 220°C. Existe uma ausência de hidrogênio. A pressão variou de 0,0703 Kg/cm² a 0,0984 Kg/cm² (1 a 14 psi) (6.9 MPa to 96 MPa), mais especificamente de 0,3515 Kg/cm² a 0,7030 kg/cm³ (5 a 10 psi) (34 MPa to 69 MPa). Um catalisador de cromito de cobre estava presente. Na etapa 2, o acetol formado na Etapa 1 foi também reagido na presença de hidrogênio para formar propileno glicol em uma temperatura que varia de 150°C a 250°C e mais preferivelmente entre 180 a 220°C. Hidrogênio em excesso foi adicionado em um hidrogênio sobre pressão entre 1 a 25 bars empregando-se o mesmo catalisador.

[0035] Observou-se na Etapa 2 de conversão de acetol em propileno glicol que o lactaldeído formou-se. 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 trilha alternativa para formar o propileno glicol de acetol. A Figura 3 mostra este mecanismo 300 onde o acetol sofre uma redistribuição da ligação dupla de oxigênio para formar lactaldeído 302, porém a etapa de desidrogenação 208 agindo sobre o lactaldeído 302 também resulta na formação de propileno glicol 210. Observou-se também que a formação de Intermediário de lactaldeído foi predominante em temperaturas de reação menores na faixa de 50°C a 150°C (veja o Exemplo 8 abaixo).

[0036] Esta e as subseqüentes reações foram realizadas em fases líquidas com catalisador e agitação suficiente para criar uma mistura de reação de suspensão.

EXEMPLO 2

Desidratação e Hidrogenação Simultâneas Empregando-se Várias Misturas de Catalisadores e Reagente.

[0037] Diversos procedimentos de reação foram realizados para mostrar que a eficiência de reação pode ser otimizada em quaisquer condições de processo, tais como tempo de reação, temperatura, pressão e condição instantânea pela seleção ou escolha de catalisador para uma determinada carga de alimentação poliídrica.

[0038] A Tabela 1 reporta os resultados de reação de glicerol na presença de hidrogênio e catalisador para formar uma mistura contendo propileno glicol. O vaso de reação continha 80 gramas de glicerol refinado, 20 gramas de água, 10 gramas de catalisador, e uma sobrepressão de hidrogênio de 115,386 Kg/cm² (200 psig). O reator foi um reator fechado que foi rematado com excesso de hidrogênio. A reação ocorreu durante 24 horas em uma temperatura de 200°C. Todos os catalisadores empregados neste Exemplo foram adquiridos em ordem

comercial e empregados na condição em que eles chegaram.

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

	Carga Inicial (g)	Melhor Possível (g)	Catalisador 5% de Rutênio sobre carbono (g)	Catalisador Cobre- Raney (g)	Catalisador Níquel- Raney (g)
Glicerol	100	0	63,2	20,6	53,6
Água	25	43	não avaliado	não avaliado	não avaliado
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 água.	100	82	94,9	73,2	85,0

[0039] A Tabela 2 sumariza o desempenho de reação com um conteúdo de água inicial maior, 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 sobrepressão de hidrogênio de 1400 kPa. A seguinte tabela apresenta composições após reação em um reator fechado (com arremate 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 carga inicial de glicerol e 70 gramas de água.

	Carga Inicial (g)	Melhor Possível (g)	Catalisador 5% de Rutênio sobre carbono (g)	Catalisador Cobre- Raney (g)	Catalisador Níquel- Raney (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

[0040] A Tabela 3 sumariza o desempenho de catalisador de cromo

de cobre na presença de 20 por cento de água. As reações foram conduzidas nas seguintes condições iniciais: 5% em peso de catalisador, e uma sobrepressão de hidrogênio de 1400 kPa. A seguinte tabela apresenta composições após a reação em um reator fechado (com arremate de hidrogênio) durante 24 horas em uma temperatura de reação de 200°C.

Tabela 3. Sumário de desempenho de catalisador de cromo de cobre com base em 80 gramas de carga inicial de glicerol e 20 gramas de água.

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

[0041] A Tabela 4 sumariza o impacto de conteúdo de água inicial nos reagentes sobre a formação de propileno glicol de glicerol. As reações foram conduzidas nas seguintes condições iniciais: 5% em peso de catalisador, e uma sobrepressão de hidrogênio de 1400 kPa. O catalisador foi adquirido de Sud-Chemie como um catalisador de pó tendo 30 m²/g de área de superfície, 45% de CuO, 47% de Cr₂O₃, 3,5% de MnO₂ e 2,7% de BaO. A seguinte tabela apresenta composições após reagir em um reator fechado (com arremate de hidrogênio) durante 24 horas em uma temperatura de reação de 200°C.

Tabela 4: Sumário de desempenhos de catalisador com base em diferentes cargas iniciais de glicerol em água.

Água (% em peso)	% Conversão	%Produção	%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

[0042] A reação foi realizada empregando-se um sistema de desti-

lação de reação de pequena escala como aquele mostrado como 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 adquirido de Sud-Chemie como um catalisador em pó tendo 30 m²/g área de superfície, 45% de CuO, 47% de Cr₂O₃, 3,5% de MnO₂ e 2,7% de BaO. A Tabela 5 sumariza o desempenho com conteúdo de água inicial maior empregando-se um sistema de destilação de reação pequena.

Tabela 5. Exemplo de destilação de reação.

	Reator	Destilado
Glicerol	21,6 gramas	2,2
Propano Diol	6,4	9,5
Etileno Glicol	0	0
Acetol	1,4	1,4

Uso de Glicerol de Refinaria de Glicerídeo de Ácido Graxo

[0043] Uma fonte preferida da carga de alimentação poliídrica 104 os subprodutos de glicerol natural bruto ou intermediários, por exemplo, como pode ser obtido de processos que fabricam ou refinam glicerídeos de ácido graxo de recursos biorrenováveis. Estas são cargas de alimentação particularmente preferidas para fabricar uma mistura anti-congelamento. Quando empregando estas cargas de alimentação, a mistura anti-congelamento é preparada como explanado 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 embalado, suspensão, reator de leito agitado ou fluidizado. Quando a reação de hidrogenação é realizada em um reator de leito embalado, o efluente de reator é largamente livre de catalisador. No caso de um reator de suspensão, um catalisador heterogêneo pode ser filtrado do efluente de reator. O reator-separador 102 pode ser empregado para reações de suspensão por hidrogênio circulante da fase de vapor de topo para a base do reator para criar agitação

aumentada e preferivelmente empregando um catalisador que tem uma densidade similar à densidade do líquido no reator. Um leito fluidizado pode ser empregado onde as densidades diferem, onde um leito de catalisador é fluidizado pelo hidrogênio entrante da linha 108. A agitação convencional pode também promover contato de hidrogênio no líquido.

[0044] Para fazer anticongelamento, as condições de processo necessitam apenas fornecer moderadas conversões de hidrogenação de glicerol, por exemplo, aquelas variando de 60% a 90% de conversão. Isto é por que 0% a 40% do glicerol na carga de alimentação poliídrica 104 em uma base livre de água pode permanecer com os produtos de propileno glicol no produto anticongelamento. Para algumas aplicações do produto, o produto anticongelamento final pode adequadamente conter até 60% de glicerol. Além disso, quando o produto 118 contém uma baixa concentração de glicerol, por exemplo, menos do que 40% onde existe uma conversão efetiva de 60% a 90%, outros anticongelamento conhecidos podem ser misturados com os produtos 118. Alternativamente, os materiais de purga 122 podem ser misturados com os conteúdos de tanque condensado 114, por exemplo, após a filtragem, para formar um produto vendível que pode ser diretamente descarregado do equipamento de processo 100.

[0045] Uma fonte particularmente preferida de carga de alimentação poliídrica 104 para a reação é o subproduto de glicerol natural que é produzido durante o processamento de valor superior de gorduras e óleos renováveis de ocorrências natural. Por exemplo, o subproduto de glicerol pode ser um derivado de óleo vegetal, tal como um derivado de óleo de soja. Esta variedade de carga de alimentação poliídrica 104 pode conter água, catalisadores solúveis, e outra matéria orgânica que estão presente em misturas de intermediários que são produzidas na fabricação de glicerol para venda no mercado de glicerol. Uma van-

tagem das presentes instrumentalidades é que pouco ou nenhum refinamento destes intermediários é necessário para seu emprego como carga de alimentação poliídrica 104 na preparação de misturas de anticongelamento ou descongelante comerciais.

[0046] Estes intermediários e outras cargas de alimentação poliídricas 104 podem conter quantidades elevadas de água. A capacidade de empregar cargas de alimentação poliídricas 104 que contêm quantidades elevadas de água vantajosamente reduz custos para este processo sobre outros usos de glicerol. O conteúdo de água tanto na carga de alimentação poliídrica 104 antes da reação quanto no produto de reação vendível é geralmente entre 0 e 50%.

[0047] A carga de alimentação poliídrica 104 pode conter catalisador residual que foi adicionado durante alcoólise destes intermediários. O destino de catalisadores residuais solúveis, isto é, aqueles de subsistema de alcoólise na carga de alimentação poliídrica 104 e que estão no material de purga 122 depende de:

o tipo específico de catalisador residual solúvel, e qualquer interação entre o catalisador residual e outro catalisador que é adicionado ao glicerol bruto para promover hidrogenação dentro do reator-separador 102.

[0048] O conteúdo de catalisador residual na carga de alimentação de glicerol 104 do processamento de gorduras e óleos biorrenováveis é comumente entre 0% e 4% ou mesmo até 10% em peso em uma base livre de água. Um modo de reduzir o conteúdo de catalisador residual é minimizar a quantidade que é inicialmente empregada em alcoólise do glicerídeo de ácido graxo. A alcoólise pode, por exemplo, ser catalisada por ácido. A neutralização do catalisador residual com um contra-íon apropriado para criar uma espécie de sal que é compatível com as especificações anticongelamento é preferida para remover o catalisador residual.

[0049] Alternativamente, a neutralização pode ser realizada para precipitar o catalisador do glicerol líquido. O sal ou base contendo cálcio pode ser empregada para neutralizar o catalisador residual na carga de alimentação poliídrica 104, e os sais sólidos gerados desta neutralização podem ser separados do líquido, por exemplo, por filtração ou centrifugação de efluente do reator-separador 102, tal como por filtração do material de purga 122. A neutralização com base em ácido para formar sais solúveis e insolúveis é também um método aceitável de facilitação da separação. Especificamente, a neutralização de hidróxido de potássio com ácido sulfúrico para formar o sal dibásico é um procedimento aceitável. Como mostrado a título de exemplo na Figura 1, a neutralização de catalisador de sódio ou potássio, que é algumas vezes introduzidas no método de processamento de valor superior para gorduras e óleos, pode ser obtidas adicionando-se quantidades equivalentes estequiométricas de um agente de neutralização 126, tal como óxido de cálcio e/ou ácido sulfúrico, para formar o sal de cálcio do catalisador. Estes sais são largamente insolúveis e podem ser filtrados do material de purga 122. Para melhorar a separação do sal substancialmente insolúvel, o conteúdo de água é preferivelmente reduzido para menos do que 20% em peso e a filtração é preferivelmente realizada em temperaturas menores do que 40°C e mais preferivelmente abaixo de 30°C. A temperatura de filtração ideal depende da composição onde a solubilidade reduzidas de sais em temperaturas inferiores é pesada contra viscosidades menores em temperaturas maiores para identificar as melhores condições de filtração.

[0050] Uma modalidade geral para processamento de glicerol bruto para anticongelamento na modalidade de refinaria de glicerídeo de ácido graxo segue um processo de alcoólise de álcool de C₁ to C₄ alquila. A carga de alimentação de glicerol bruto entrante 104 é neutralizada pela adição de um agente de neutralização 126 para obter um pH

entre 5 e 12, que é mais preferivelmente um pH entre 5 e 9. O álcool C₁ a C₄ e água são separados por destilação do glicerol bruto, tal que as concentrações combinadas de água e C₁ a C₄ álcoois dentro de reator-separador 102 sejam menores do que 20% em peso e, preferivelmente, menos do que 5% em peso. Em um processo de etapas onde a carga de alimentação poliídrica 104 é adicionadas ao reator-separador 104 em intervalos periódicos, componentes selecionados destes álcoois e/ou seus produtos de reação podem ser isolados por destilação fracionária através da linha aérea 110 e descarregados do tanque condensado 114. Isto pode ser feito por liberação instantânea de tais álcoois em tempos adequados para evitar ou limitar sua combinação com propanodióis, de acordo com o princípio de destilação fracionária. Hidrogenação subsequente do glicerol lançado dentro do reator-separador 102 adequadamente ocorrer por contato do glicerol bruto com um catalisador de hidrogenação e hidrogênio em uma pressão que varia de 1 bar a 200 bar e em uma temperatura que varia de 100° a 290°C até uma conversão do glicerol entre 60% e 90% é obtidas. Mais preferivelmente, as condições de processo vinculam a pressão de contato para hidrogenação variando de 1 a 20 bar.

[0051] A separação do C₁ a C₄ álcool e água é preferivelmente obtida por separação instantânea seletiva em temperaturas maiores do que 60°C e menores do que 300°C. Alternativamente, a separação do C₁ a C₄ álcool e água pode ser obtida em um processo com base em difusão térmica, como é escrito em pedido relacionado 10/420.047, onde por exemplo o reator-separador 102 é um reator de difusão térmica. Alternativamente, a água é adicionada antes da hidrogenação quando a água promove a hidrogenação na presença de certos catalisadores.

[0052] A quantidade de matéria orgânica na carga de alimentação poliídrica é substancialmente dependente da gordura ou óleo do qual o

glicerol foi obtido. A matéria orgânica (exceto glicerol) é tipicamente derivados de ácido graxo. Um método para mitigar a matéria orgânica residual é por filtração. Alternativamente, é possível decantar orgânicos insolúveis do glicerol em um separador de gravidade (não mostrado) em temperaturas entre 25 e 150°C. Quando necessário, o ponto de fusão da mistura é preferivelmente aumentado para maior do que 100°C por separação instantânea de voláteis da mistura de glicerol-água. Especificamente, o conteúdo de álcool de C₁ to C₄ alquila residual na carga de alimentação é liberado instantaneamente para obter concentrações de carga de alimentação que são preferivelmente menores do que 1% de álcool de alquila. Dependendo do álcool de alquila, o vácuo pode ser aplicado para a reação atingir a concentração de 1% de álcool de alquila.

[0053] As seguintes são condições de reação preferidas para conversão para uso em processamento destas cargas de alimentação. Estas são similares, porém não exatamente a mesmas como condições preferidas que foram previamente descritas para uso no reator-separador 102. A temperatura de reação é de 150°C a 250°C. O tempo de reação é de 4 a 28 horas. São empregados catalisadores heterogêneos que são conhecidos serem eficazes para hidrogenação, tal como paládio, níquel, rutênio, cobre, zinco de cobre, cromo de cobre e outros conhecidos na técnica. A pressão de reação é de 1 a 20 bar, porém pressões maiores também funcionam. Água na carga de alimentação poliídrica é preferivelmente de 0% a 50% em peso, e mais preferivelmente de 5 a 15% de água em peso.

[0054] As condições de reação preferidas fornecem diversas vantagens de desempenho. A operação em temperaturas menores do que 250°C reduz dramaticamente a quantidade de formação de subproduto indesejado, por exemplo, onde concentrações menores de água podem ser empregadas sem a formação de polímeros ou oligômeros.

Além disso, a operação em temperaturas próximas as 200°C, quando comparado a aproximadamente 300°C, fornece 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 menores permite o uso de vasos de reação menos caros, por exemplo, quando comparado a vasos de pressão elevada que operam acima de cerca de 28 atmosferas ou bar, enquanto também permitindo o propileno glicol destilar da solução nestas temperaturas. Ainda assim, algumas modalidades não são limitadas ao uso em pressões menores do que 20 bars, e pode de fato ser praticadas em pressões de hidrogênio muito elevadas. As condições de processo descritas são viáveis em pressões menores (menos do que 20 bar) ao passo que a maioria de outros processos para produzir produtos similares requer pressões muito maiores.

[0055] Por estas instrumentalidades, o glicerol pode também ser hidrogenolizado para 1,2 e 1,3 propanodióis. O 1,3 propanodiol pode ser opcionalmente separado desta mistura por métodos conhecidos na ciência e empregado como um monômero enquanto o glicerol restante e propanodióis são preferivelmente empregados como anticongelamento.

Composição de Produto Anticongelamento de Glicerol de Facilidade de Biodiesel.

[0056] Biodiesel é um tipo de produto que pode ser produzido de uma refinaria de glicerina de ácido graxo. Após uma reação de metanólise de biodiesel convencional, o catalisador de metoxilação é preferivelmente removido por filtração de um sistema de reação de suspensão. Outros métodos, tais como centrifugação ou precipitação, podem ser empregados para remover catalisadores solúveis do subproduto de glicerol do processo de reação de metanólise de biodiesel. Estes processos são compatíveis com operação em batelada ou contínua. Mé-

todos conhecidos na técnica podem ser empregados para converter os procedimentos de processo de batelada (aqui descritos) em procedimentos de processo de fluxo. A hidrogenação do glicerol é realizada para preparar um subproduto de glicerol que preferivelmente contém, em 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 em 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 do subproduto de glicerol natural bruto da alcoólise de álcool de C₁ a C₄ alquila de um glicerídeo, o produto mais preferível também contém 0,2% a 10% de álcool de C₁ a C₄ alquila e 0 a 5% de sal do catalisador de alcoólise neutralizado (mais preferivelmente 0,2 a 5% de sal).

[0057] As reações de conversão de glicerol foram observadas formarem um subproduto de resíduo. Quando este resíduo é solúvel no produto anticongelamento, a aplicação preferida é adicioná-lo ao produto anticongelamento. O anticongelamento pode conter de 1% a 15% deste subproduto de resíduo.

[0058] Enquanto os produtos anticongelamento desta invenção são comumente referidos como anticongelamento, estas mesmas misturas ou variações destas podem ser empregadas como fluidos descongelantes e fluidos anticongelamento.

[0059] Enquanto a reação é realizada sem hidrogênio, acetol formar-se-á. Esta mistura pode então subsequente (ou em paralelo) reagir em um reator de fluxo de leito embalado na presença de hidrogênio a ser convertido em propileno glicol. Este processo tem a vantagem de que o reator maior não contém hidrogênio pressurizado.

[0060] Os processo e procedimentos descritos neste texto são geralmente aplicáveis à glicerol refinado bem como glicerol bruto.

[0061] O catalisador empregado para a maior parte do desenvol-

vimento do processo foi um catalisador em pó Sud-Chemie a 30 m²/g de área de superfície, 45% de CuO, 47% de Cr₂O₃, 3,5% de MnO₂ e 2,7% de BaO. Foi também empregado um catalisador em comprimido Sud-Chemie em 49% de CuO, 35% de Cr₂O₃, 10% de SiO₂ e 6% de BaO. Foi também empregado um catalisador em pó Sud-Chemie a 54% de CuO e 45%.

EXEMPLO 3

Processamento de Subproduto de Biodiesel

[0062] O glicerol bruto obtido como um subproduto da indústria de biodiesel foi empregado em vez de glicerol refinado. O biodiesel é produzido empregando-se alcoólise de gorduras e óleos biorrenováveis. A composição de carga de alimentação 104 empregada neste exemplo teve um composição aproximada como segue: glicerol (57%), álcool metílico (23%), e outros materiais (sabões, sais residuais, água) (20%). A carga de alimentação acima foi reagida na presença de hidrogênio e catalisador para formar uma mistura contendo propileno glicol. A reação prosseguiu empregando-se 10 gramas da carga de alimentação crua, 5% em peso de catalisador, e uma sobrepressão de hidrogênio 1400 kPa. A seguinte Tabela 6 apresenta composições após reação em um reator fechado (com arremate de hidrogênio) durante 24 horas em uma temperatura de 200°C. O catalisador de cromo de cobre empregado neste Exemplo foi reduzido na presença de hidrogênio em uma temperatura de 300°C durante 4 horas antes da reação.

Tabela 6: Sumário de desempenhos de catalisador com base em 10 gramas de glicerol bruto.

	Carga 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 Álcoois

[0063] Como uma alternativa para reação para formar propileno glicol pelo uso do equipamento de processo 100 mostrado na Figura 1, a Figura 4 mostra uma versão modificada do equipamento de processo que foi previamente descrito. O equipamento de processo 400 é útil para formar acetol e outros álcoois tendo pontos de ebulição menores do que cerca de 200°C. A desidratação é o método de reação preferido, porém as reações de craqueamento podem ser empregadas com cargas de alimentação contendo açúcares ou polissacarídeos tendo números de carbono maiores do que 3.

[0064] Em geral, o equipamento de processo 400 é empregado para converter um polissacarídeo ou açúcar de três carbonos ou maior em um produto de desidratação de álcool tendo um ponto de ebulição menor do que cerca de 200°C. A título de exemplo, uma carga de alimentação contendo polissacarídeo ou açúcar com menos do que 50% em peso de água é combinada com um catalisador que é capaz de desidratar glicerol para formar uma mistura de reação. A mistura de reação é aquecida para uma temperatura que varia de 170 a 270°C durante um intervalo de tempo de reação que varia de 0,5 a 24 horas em uma pressão que varia de 0,2 a 25 bar.

[0065] As condições de reação preferidas para conversão de glicerol para formar acetol incluem uma temperatura de processo que varia de 170°C a 270 °C, e esta é mais preferivelmente de 180°C a 240°C. O tempo de reação preferido varia de 0,5 a 24 horas. Os catalisadores heterogêneos que são conhecidos serem eficazes para desidratação podem ser empregados, tal como níquel, cobre, zinco, cromo de cobre, alumina ativada e outros conhecidos na técnica. A pressão de reação preferida varia de 0,2 a 25 bar, e esta é mais preferivelmente de 0.5 a 3 bar. A carga de alimentação pode conter de 0% a 50% e mais preferivelmente 0 a 15% de água por peso.

[0066] Por estas instrumentalidades, o glicerol pode ser desidratado em acetol. Formação seletiva de acetol é documentada para o catalisador de cromo de cobre por Exemplos 5 a 7 abaixo. As mesmas condições de reação com catalisador diferente são eficazes para formar outros produtos de álcool onde os produtos têm grupos funcionais de álcool menor do que os reagentes. Isolamento fracionário de intermediários através de destilação reativa é particularmente eficaz para aumentar as produções e a modalidade é inclusive de processos para produzir uma faixa de produtos que incluem, porém não estão limitados a 1,3 propanodiol e acroleína.

[0067] A Figura 4 mostra equipamento de processo 400 para a conversão seletiva de glicol em acetol. Na Figura 4, numeração idêntica é empregada para os mesmos componentes que foram previamente descritos com respeito à Figura 1. O reator-separador 102 como mostrado na Figura 4 funciona como um reator de desidratação. A carga de alimentação poliídrica 104 e catalisador 124 entram no reator-separador 102 para uma reação que é limitada à etapa de desidratação 204 de Figura 2, pela ausência de hidrogênio, e em consequência a etapa de hidrogenação 208 não ocorre neste tempo. O produto de reação dominante é o acetol 202. As frações voláteis incluindo vapor de acetol saem do reator-separador 102 através de uma linha intermediária aérea 402 e liquefazem-se no condensador 112. Um reator contínuo 404 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 o produto 118. O catalisador 406 pode ser o mesmo ou diferente do catalisador 126. O condensador 112 preferivelmente opera em uma temperatura que varia de 25°C a 150°C e esta é mais preferivelmente de 25°C a 60°C. Será apreciado que o condensador 112 possa ser eliminado ou posicionado a jusante do reator contínuo 404 se o reator contínuo 404 operar como

um reator de fase de vapor.

[0068] Quando o equipamento de processo 400 está operando em modo de produção de produto de propileno glicol 118, um circuito de reciclo de hidrogênio 412 recicla o excesso de hidrogênio do reator contínuo 404. Esta etapa preferivelmente recicla hidrogênio não utilizado do condensador novamente para a mistura de reação de etapa subsequente. O tempo de reação desta reação de etapa subsequente varia de 0,2 a 24 horas e mais preferivelmente varia de 1 a 6 horas.

[0069] O acetol que é liberado através da linha intermediária 402 para o condensador 112 é idealmente desviado através de válvula de três direções 408 para fornecer um produto de acetol 410.

EXEMPLO 4

Produção em Etapas de Acetol e Propileno glicol

[0070] Glicerol foi reagido na presença de catalisador de cromo de cobre em duas etapas para formar uma mistura contendo propileno glicol. Na Etapa 1, o acetol relativamente puro foi isolado de glicerol na ausência de hidrogênio em uma pressão de reação de 98 kPa (vac). Na Etapa 2, o acetol de Etapa 1 foi também reagido na presença de hidrogênio em propileno glicol a 1400 kPa de sobrepressão de hidrogênio empregando-se catalisador similar que é empregado para a formação de acetol. O catalisador empregado na etapa 1 deste Exemplo é empregado na condição em que chegou e o catalisador empregado na Etapa 2 foi reduzidas na presença de hidrogênio em uma temperatura de 300°C durante 4 horas antes da reação.

[0071] As seguintes tabelas apresentam composição do produto final na Etapa 1 e Etapa 2.

<u>Tabela 7.</u> Condições de reação exemplo para converter glicerol em propileno glicol.
--

<u>Etapa 1:</u> Formação e isolamento de intermediário de acetol de glicerol empregando-se o catalisador de cromito de cobre. Catalisador –
--

5% de Cu/Cr em pó não reduzido, Tempo de reação – 1,5 hora a 220°C e 3 horas a 240°C, Pressão de Reação – 98 kPa (vac).

	Carga Inicial (g)	Melhor Possível (g)	Produto Final (g)
Glicerol	36,8	0	3,6
Acetol	0	29,6	23,7

Tabela 7. Condições de reação exemplo para converter glicerol em propileno glicol.

Etapa 1: Formação e isolamento de intermediário de acetol de glicerol empregando-se o catalisador de cromito de cobre. Catalisador – 5% de Cu/Cr em pó não reduzido, Tempo de reação – 1,5 hora a 220°C e 3 horas a 240°C, Pressão de Reação – 98 kPa (vac).

	Carga Inicial (g)	Melhor Possível (g)	Produto Final (g)
Propileno glicol	0	0	1,7
Água	0	7,2	6,9

Etapa 2: Formação de propileno glicol de intermediário de acetol de Etapa 1, empregando-se o mesmo catalisador. Catalisador - 5% de Cu/Cr em pó não reduzido, Tempo de reação – 12 hora, Temperatura de Reação - 190°C, Pressão de Reação - 1400 kPa.

	Carga 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

Processamento de Batelada Versus Semibatelada

[0072] Glicerol foi reagido na presença de catalisador de cromo de cobre para formar acetol por cada dos dois modos de processo: batelada e semibatelada. O acetol relativamente puro foi isolado de glicerol na ausência de hidrogênio em uma pressão de reação de 98 kPa (vac). Nesta reação 92 gramas de glicerol formam um máximo de 74 gramas de acetol na produção máxima teórica de 100%. Qualquer dos

dois modos de processo produziu um resíduo. Quando secado, o resíduo ficou um sólido escuro revestido sobre o catalisador que não ficou solúvel em água.

[0073] Em operação de semibatelada, o reator foi provisionado com catalisador e o glicerol foi alimentado no reator em uma taxa uniforme durante um período de cerca de 1,25 horas. Em operação de batelada, todo o glicerol e catalisador foi carregado no reator no início da reação. Os seguintes resultados mostram que a destilação reativa de semibatelada tem produções e seletividades maiores do que a batelada. A carga de catalisador maior forneceu produções e seletividades maiores. Foi observado que a atividade de catalisador diminuiu com o tempo de reação e a quantidade de resíduo aumentou com o tempo de reação.

[0074] Os catalisadores de cromo de cobre empregados neste Exemplo ilustrativo foram empregados na condição em que eles chegam.

Tabela 8. Comparação de destilação reativa de semibatelada (contínua) e destilação reativa de batelada. Formação e isolamento de intermediário de acetol de glicerol empregando catalisador de cromito de cobre. Catalisador - 5% de pó de cromo de cobre não reduzido.

Condições de reação:

Pressão de reação — 98 kPa (vac)

Temperatura de reação — 240°C

Tempo completo de reação — 2 horas

Taxa de alimentação de glicerol — 33,33 g/hr para Reações de Semibatelada.

As seguintes três reações foram conduzidas:

RXN 8.1 – Reação de Semibatelada a 5% de carga de catalisador.

RXN 8.2 - Reação de Semibatelada a 2,5% de carga de catalisador

RXN 8.3 – Reação de Batelada a 5% de carga de catalisador

[0075] Os seguintes são detalhes de reação de RXN 8.1: Carga inicial de glicerol, 54,29; Glicerol em Destilado, 4,91; Resíduo, 3,80; e Quantidade de glicerol reagida, 49,38 todos em gramas. O glicerol reagido como descrito na Tabela 9.

Tabela 9. Detalhes de equilíbrio de Massa em RXN 8.1. A carga 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

[0076] Os seguintes são detalhes de reação de RXN 8,2: A carga inicial de glicerol, 52,8; Glicerol em Destilado, 3,85; Resíduo, 4,91; e Quantidade de glicerol reagido, 48,95 todos em gramas. O glicerol reagido como descrito na Tabela 10.

Tabela 10. Detalhes de equilíbrio de massa sobre RXN 8.2. A carga 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

[0077] Os seguintes são detalhes de reação de RXN 8,2: Carga inicial de glicerol, 42,48; Glicerol em Destilado, 3,64; Resíduo, 5,68; e Quantidade de glicerol reagido, 33,16 todos em gramas. O glicerol reagido como descrito na Tabela 11.

Tabela 11. Detalhes de equilíbrio de massa sobre RXN 8.3. A carga 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

[0078] Como reportado nos seguintes exemplos, vários estudos foram realizados para avaliar a capacidade de controlar o problema de resíduo.

EXEMPLO 6

Controle de Resíduo Por Conteúdo de Água de Carga de Alimentação

[0079] O glicerol foi reagido na presença de catalisador de cromo de cobre para formar acetol em condições similares para o Exemplo Ilustrativo 4 com 2,5% de carga de catalisador e em um método de reator de semibatelada. A água foi adicionada ao glicerol para avaliar se a água diminuiria o acúmulo do resíduo insolúvel em água. A tabela 12 sumaria os resultados de conversão. Estes dados ilustram que uma pequena quantidade de água reduz a tendência para o resíduo formar-se. O catalisador de cromo de cobre empregado neste Exemplo ilustrativo foi empregado na condição em que eles chegam.

Tabela 12. Impacto de água sobre formação de resíduo.							
Catalisador – 2,5% de Cu/Cr em pó não reduzido							
Pressão de Reação — 98 kPa (vac)							
Temperatura de reação — 240°C							
Tempo completo de reação — 2 horas							
Taxa de alimentação de glicerol — 33,33 g/hora							
Água (%pe- so)	Glice- rol Inicial (g)	Glicerol em Destila- do (g)	Melhor Possível de Ace- tol (g)	Acetol em Des- tilado (g)	Resí- duo (g)	Con- versão (%)	Resíduo: Inicial Relação de Glicerol
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%

EXEMPLO 7

Controle de Resíduo Por Carga de Catalisador

[0080] Glicerol foi reagido na presença de catalisador de cromo de cobre para formar acetol em um método de reator de semibatelada. O impacto de redução de cargas de catalisador foi avaliado para determinar o impacto de carga de catalisador sobre a produção de acetol e formação de resíduo. A tabela 13 sumaria os resultados de conversão. Estes dados ilustram que a formação de resíduo pode ser autocatalítica – ela aumenta mais do que linearmente com produtividade crescente de glicerol sobre o catalisador. Além disso, a seletividade diminui

com a produtividade crescente de glicerol sobre uma carga de catalisador fixa no reator.

[0081] O catalisador de cromo de cobre empregado neste Exemplo ilustrativo foi empregado na condição em que ele chega.

Tabela 13. Impacto de catalisador para relação de produtividade de glicerol sobre a formação de resíduo.						
Catalisador – 1,25 g de Cu/Cr em pó não reduzido						
Pressão de reação — 98 kPa (vac)						
Temperatura de reação — 240°C						
Taxa de alimentação de glicerol — 33,33 g/hora						
Reação	Catalisador %	Alimentação total de glicerol (g)	Resíduo (g)	Conversão (%)	Seletividade de acetol	Resíduo : Relação 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 de Catalisador

[0082] Este exemplo ilustra a estabilidade do catalisador de cromo de cobre para a formação de propileno glicol de acetol. Os seguintes foram as condições iniciais aproximadas: 4,5 gramas de acetol, 2% em peso de catalisador, e uma sobrepressão de hidrogênio de 1400 kPa. A seguinte tabela apresenta composições após a reação em um reator fechado (com arremate de hidrogênio) durante 4 horas em uma temperatura de reação de 185°C. O catalisador de cromo de cobre foi reduzido na presença de hidrogênio em uma temperatura de 300°C durante 4 horas antes da reação. O catalisador após cada ciclo foi filtrado dos produtos de reação, lavado com metanol e em seguida secado em um forno em temperatura de 80°C. Este catalisador regenerado foi reutilizado nas reações subseqüentes. Procedimento de regeneração similar é repetido 10 vezes e os resultados são sumariados na Tabela 14. Estes dados ilustram a capacidade para reutilizar o catalisador para a

hidrogenação de acetol.

[0083] O catalisador de cromo de cobre empregado neste Exemplo ilustrativo foi reduzido na presença de hidrogênio em uma temperatura de 300°C durante 4 horas antes da reação.

<u>Tabela 14:</u> Sumário de desempenhos de catalisador com base em 4,5 gramas de acetol.			
	Acetol (g)	Propileno glicol (g)	Lactaldeído (g)
Inicial	4,5	0	0
Ciclo 1	0,5	3,62	0,51
Ciclo 2	0,29	3,85	0,56
Ciclo 3	0,19	4,19	0,53
Ciclo 4	0,07	4,41	0,47
Ciclo 5	0,05	4,42	0,49
Ciclo 6	0,05	4,39	0,51
Ciclo 7	0	4,41	0,36
Ciclo 8	0,24	4,2	0,42
Ciclo 9	0,27	4,2	0,43
Ciclo 10	0,21	4,11	0,4

EXEMPLO 9

Capacidade para Reutilizar o Catalisador de Reação de Formação de Acetol

[0084] Este exemplo ilustra que um catalisador em pó pode ser tratado ou reativado por tratamento de hidrogênio, porém também que um catalisador em pó que contém 54% de CuO e 45% de Cr₂O₃ tem melhores propriedades de reutilização do que outro catalisador em pó a 30 m²/g área de superfície, 45% de CuO, 47% de Cr₂O₃, 3,5% de MnO₂ e 2,7% de BaO. Para o catalisador em pó a 54% a CuO e 45% de Cr₂O₃, os dados de Tabela 15 demonstram que a taxa de formação de resíduo é similar àquela do catalisador em pó a 30 m²/g de área de superfície, 45% de CuO, 47% de Cr₂O₃, 3,5% de MnO₂ e 2,7% de BaO (Tabela 14). Os dados da Tabela 16 demonstram o catalisador de 54% de CuO e 45% de Cr₂O₃ pode ser empregado repetidamente (em escala de laboratório, 1-3% do catalisador não foi recuperado de reação

à reação). Os dados da Tabela 17 demonstram que a reutilização é mais difícil com o catalisador a 45% de CuO, 47% de Cr₂O₃, 3,5% de MnO₂ e 2,7% de BaO.

Tabela 15: Impacto de catalisador para a relação de produtividade de glicerol sobre a formação de resíduo. O catalisador nesta tabela é um catalisador em pó a 54% de CuO e 45% de Cr₂O₃. Isto compara-se ao catalisador da Tabela 13 que é um catalisador em pó a 30 m²/g de área de superfície, 45% de CuO, 47% de Cr₂O₃, 3,5% de MnO₂ e 2,7% de BaO. As reações foram de semibatelada.						
Catalisador – 1,25 g Cu/Cr reduzido, catalisador em pó a 54% CuO e 45% de Cr₂O₃. Pressão — 98 kPa (vac); Temperatura — 240°C; Taxa de alimentação de glicerol — 33,33 g/hora.						
Reação	Catalisador (%)	Alimentação total de glicerol (g)	Resíduo (g)	Conversão (%)	Seletividade de acetol (%)	[Resíduo] : Relação 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 16: Impacto de reutilização sobre o catalisador em pó a 54% de CuO e 45%. O catalisador é carregado a 5% e é não reduzido.					
Catalisador – 2,5 g de Cu/Cr não reduzido, catalisador em pó a 54% de CuO e 45% de Cr₂O₃. Pressão — 98 kPa (vac); Temperatura — 240°C; Taxa de alimentação de glicerol — 33,33 g/hora.					
	Alimentação total de glicerol (g)	Resíduo (g)	Conversão (%)	Seletividade de acetol (%)	Resíduo: Relação 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			Os catalisadores ainda puderam ser recuperado.		

Tabela 17: Impacto de reutilização sobre o catalisador em pó a 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 – 2,5 g de Cu/Cr em pó não reduzido. Pressão — 98 kPa (vac); Temperatura — 240°C; Taxa de alimentação de glicerol — 33,33 g/hora.					
	Alimenta- ção total de glicerol (g)	Resíduo (g)	Conversão (%)	Seletividade de acetol (%)	Resíduo : Relação de glicerol ini- cial.
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			O catalisador não pode ser recuperado — O resíduo foi totalmente solidificado.		

[0085] Os dois catalisadores em condição inicial realizaram cerca do mesmo 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 uma carga de menos do que 5% formou um tipo diferente de resíduo que foi mais resistente à recuperação de catalisador. Para ambos os catalisadores, foi geralmente observado que quando as reações prosseguiram, as taxas de reação tenderam a reduzir. Ao final da reação de semibatelada uma digestão da mistura foi induzida por interrupção da alimentação e permitindo a reação prosseguir durante cerca de 30 minutos a uma hora – durante esta digestão o volume da mistura de reação diminuiu e o resíduo tornou-se mais aparente.

[0086] Para o catalisador a 54% de CuO e 45% de Cr₂O₃, o resíduo tende a ser estável. Este resíduo toma uma forma sólida em temperatura ambiente e uma forma de suspensão na temperatura de reação durante o período longo de tempo de reação. Uma lavagem de metanol facilmente removeu o resíduo, permitindo o catalisador ser reutilizado múltiplas vezes. O sólido foi macio e pegajoso em natura e facilmente dissolveu em metanol para formar pasta fluida. O catalisa-

dor foi lavado com metanol até a lavagem ficar clara e em seguida o catalisador foi secado em um forno a 80°C para remover o metanol. A aparência física deste catalisador após lavagem foi similar àquela do novo catalisador.

[0087] No caso de catalisador a 45% de CuO, 47% de Cr₂O₃, 3,5% de MnO₂ e 2,7% de BaO o resíduo foi, entretanto, diferente. No caso de 5% de carga de catalisador, o resíduo começou a espumar sobre o catalisador a 30 minutos após a glicerina total ser alimentada, isto é, 30 minutos na reação. Tão logo a espumação iniciou, uma lavagem de metanol não foi eficaz para remover o resíduo do catalisador. Se a reação foi interrompida antes do início da espumação, o metanol foi eficaz na remoção do resíduo do catalisador. Quando a carga de catalisador menor do que 2,5%, o resíduo começou a espumar, ao mesmo tempo que a Glicerina ficou ainda sendo alimentada para o reator, e o catalisador não pode ser recuperado ao final da reação. O catalisador a 54% de CuO e 45% de Cr₂O₃ produziu um resíduo que é um sólido em temperatura ambiente.

[0088] Estas tendências em reutilização de catalisador são aplicáveis às condições para conversão de glicerina em acetol, bem como a conversão de "pote único" de glicerina em propileno glicol.

* * *

EXEMPLO 10

Mecanismo de Lactaldeído

[0089] O acetol foi hidrogenado na presença de catalisador de cromo de cobre para formar uma mistura contendo propileno glicol. As seguintes foram as condições iniciais aproximadas: 10 gramas de acetol, 2% em peso de catalisador, e uma sobrepressão de hidrogênio de 1400 kPa. A seguinte tabela apresenta composições após reagir em um reator fechado (com arremate de hidrogênio) durante 4 horas em uma temperatura de reação de 190°C. A Tabela 18 mostra o efeito da

temperatura de reação sobre a formação de propileno glicol de acetol. Os dados que o co-produto (provavelmente indesejável) de Lactaldeído é produzido em seletividades menores em temperaturas maiores do que 150°C. Temperaturas ideais parecem ser de 190°C ou maior. O catalisador de cromo de cobre empregado neste Exemplo ilustrativo foi reduzido na presença de hidrogênio em uma temperatura de 300°C durante 4 horas antes da reação .

Tabela 18: Sumário de desempenhos de catalisador com base em 9 gramas de acetol. A pressão é de 1400 kPa com uma carga de 5% de catalisador.

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

[0090] A Tabela 19 mostra o efeito de conteúdo de água inicial nos reagentes sobre a formação de propileno glicol de acetol. Os dados ilustram que a água pode melhorar as produções para propileno glicol. A seletividade para propileno glicol diminui quando a reação vai além de 10 a 12 horas.

Tabela 19: Sumário de desempenhos de catalisador com base nas cargas iniciais diferentes de água. A temperatura de reação é de 190°C, em uma pressão de 1400 kPa, uma carga de 5% de catalisador e um tempo de reação de 24 horas. A carga total de água com acetol é de 10 gramas.

Água (%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

[0091] A Tabela 20 mostra o efeito de concentração de catalisador inicial sobre a formação de propileno glicol de acetol. Os dados ilustram que as produções maiores são alcançadas nas cargas de catalisador maiores.

Tabela 20: Sumário dos desempenhos de catalisador com base em 4,5 gramas de acetol. A temperatura de reação é de 190°C, em uma pressão de 1400 kPa, e nenhuma 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 Separação de Gás

[0092] O emprego 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 de carga de água e catalisador para reduzir a formação de resíduo. Duas desvantagens das reações foram a formação de residual e operação em quantidades menores de vácuo.

[0093] O método mais preferido supera a operação de vácuo empregando-se um gás para separar o acetol da solução. Desse modo, o equipamento de processo opera em uma pressão mais ideal, tal como pressão ligeiramente acima da atmosférica, para tornar vantajoso o uso de fugacidade (pressões parciais) para a remoção seletiva de vapor da mistura de reação. Os gases separadores podem ser gases inertes tais como nitrogênio para separar o acetol. O vapor pode também ser empregado para separar o acetol. O gás separador mais preferido é o hidrogênio.

[0094] O emprego de hidrogênio em pressões ligeiramente acima da pressão atmosférica separa o acetol e/ou propileno glicol da solução quando eles são formados. Além disso, o gás separador de hidrogênio preferida mantém o catalisador reduzido e fornece as trilhas de

reação que previnem a formação de resíduo e/ou reagem com o resíduo para formar moléculas menores que também separam-se da solução. As reações que separam o resíduo podem incluir o uso de catalisadores adicionais que são conhecidos serem eficazes para craqueamento catalítico, e o uso de tal gás separador em combinação com catalisadores de craqueamento catalítico é referido aqui como um processo de separação-craqueamento. O hidrogênio é preferivelmente ou reciclado no reator ou comprimido com o acetol durante uma segunda reação em pressão mais elevada.

[0095] O processo de reação preferido inclui um primeiro reator. No 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 em pelo menos 50% quando comparado à taxa de formação de resíduo sem hidrogênio presente. As pressões parciais de hidrogênio preferidas são entre 0,2 e 50 bars, mais preferivelmente entre 0,5 e 30 bars, e o mais preferivelmente entre 0,8 e 5 bars.

[0096] Para obter conversões mais elevadas para o produto alternativo, o primeiro produto pode ser reagido em um segundo reator que é operado em pressões parciais mais 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 preferivelmente a pressão parcial de hidrogênio é pelo menos quatro vezes a pressão parcial de hidrogênio no primeiro reator.

[0097] As temperaturas respectivas do primeiro e segundo reatores são preferivelmente acima do ponto de ebulição normal do primeiro produto.

[0098] 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 empregado como

a purga de gás ou gás separador, bem como um reagente no primeiro reator. Por exemplo, no craqueamento de petróleo em gasolina, é bem conhecido que o hidrogênio reduz a formação de resíduo que tende a desativar-se do catalisador; entretanto, o uso de hidrogênio é mais caro do que craqueamento de petróleo na ausência de hidrogênio. Em prática de indústria de petróleo, craqueamento catalítico considerável é realizado na ausência de hidrogênio com perda de produto, e o equipamento especializado é devotado para regenerar o catalisador desativado. Aquelas outras práticas diferem do uso no momento descrito de gás separador de hidrogênio que é suficiente para reduzir a desativação de catalisador, porém é suficientemente baixo em quantidade e a quantidade/pressão para permitir o cat-craqueamento de não hidrogênio para dominar, por exemplo, em uma pressão menor do que 50 bars, enquanto a reação está em plena marcha.

[0099] A Figura 5 mostra uma modalidade que implementa estes conceitos. O equipamento de processo 500 do processo onde o hidrogênio é comprimido para prosseguir para a segunda reação. Na Figura 5, numeração semelhante é mantida com respeito a elementos idênticos como mostrado na Figura 4. O processo de reação prossegue como descrito com respeito à Figura 4, exceto que o gás separador de hidrogênio de baixa pressão 502 é aplicado ao reator separador 102, por exemplo, em uma pressão ligeiramente acima da pressão atmosférica. Embora um pouco deste gás resulte na produção de propileno glicol, a separação de acetol é predominante. Uma mistura de acetol, propileno glicol e vapor de água flui através da linha aérea 402 para o compressor 504, que pressuriza os vapores para uma pressão adequadamente superior para uso no reator de fluxo contínuo 404. O hidrogênio existente é opcionalmente suplementado por hidrogênio adicional 106 para estabelecer as condições de reação preferidas acima descritas.

[00100] A Figura 6 mostra outra modalidade, àquela do equipamento de processo 600. Na Figura 6, numeração semelhante é mantida com respeito aos elementos idênticos como mostrado na Figura 5. No equipamento de processo 600, o efluente através da linha aérea intermediária 402, é aplicado a uma série de condensadores 602, 604 que diminui em suas temperaturas relativas para condensar primeiro o acetol em condensador de acetol 604 e em seguida água em condensador de água 604. O acetol condensado é aplicado à linha 606, por exemplo, por bombeamento na pressão de requisito, para liberação para o reator de fluxo contínuo 404. O efluente de água do condensador de água 604 é descarregado como purga de água 608.

[00101] 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 porém suficiente para interromper a desativação do catalisador.

[00102] Além das configurações de reator, outros métodos conhecidos na ciência para reduzir a formação de resíduo (frequentemente um oligômero) é o uso de um solvente. O solvente pode reduzir a formação de resíduo ou dissolver o resíduo neste particular, estendendo a vida do catalisador. Os solventes são preferivelmente líquidos não reativos. Os solventes supercríticos, tais como dióxido de carbono, foram também demonstrados como eficazes para estender a vidas de catalisador quando a formação de resíduo de outro modo cobre o catalisador.

Aplicabilidade a Mecanismos de Reação Mais Amplos

[00103] O processo que foi mostrado e descrito tem se provado eficaz para produção de acetol e propileno glicol, porém não está limitado aos mecanismos de reação de Figuras 2 e 3. O processo e equipamento de processo é geralmente aplicável a uma faixa de reações que têm mecanismos gerais similares incluindo pelo menos quatro

classes de tais reações no contexto da descrição abaixo.

[00104] Uma primeira classe de reação catalítica de fase líquida ocorre onde um reagente (por exemplo, glicerol) distribui-se predominantemente em uma fase líquida e o reagente é convertido em pelo menos um primeiro produto (por exemplo, acetol) que tem um ponto de ebulição de pelo menos 20° C menor em temperatura do que o reagente.

[00105] Uma segunda classe de reação catalítica de fase líquida ocorrer 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 do que 0,5 quando na presença de hidrogênio e as pressões parciais de hidrogênio em excesso de 100 bars.

[00106] Uma terceira classe de reação prossegue substancialmente em paralelo à primeira reação incluindo o reagente que forma uma espécie de resíduo de peso molecular maior que diretamente e indiretamente reduz a eficácia do catalisador que promove a primeira reação.

[00107] Uma quarta classe de reação que ocorrer quando o hidrogênio está presente, que substancialmente inibe a formação do resíduo da terceira reação onde a taxa de formação de resíduo é reduzida em pelo menos 50% com a pressão parcial de hidrogênio em 50 bars.

[00108] O processo inclui o uso em configurações de reator apropriadas, tais como equipamento de processo 100, 400, 500 e/ou 600 acima descritos.

[00109] Aqueles versados na técnica apreciarão o que a descrição anterior ensina a título de exemplo, não por limitação. As instrumentalidades descritas estabelecem métodos e materiais preferidos, e podem não ser estritamente construídos para impor limitações indevidas

sobre a invenção. O escopo das invenções patenteáveis do inventor é definido pelas reivindicações, nada mais. Além disso, os inventores pelo presente estabelecem sua intenção de contra com a Doutrina de Equivalentes para proteger todo o escopo de seus direitos em que é reivindicado.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para converter glicerol em propileno glicol com seletividade elevada, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(a) colocar em contato um material contendo glicerol com um catalisador que é capaz de hidrogenar o glicerol para formar uma mistura de reação;

(b) reagir a mistura de reação sob uma primeira condição para desidratar o glicerol com a formação resultante de acetol como o componente principal de um primeiro produto de reação, a primeira condição de reação incluindo uma temperatura na faixa de 150° a 250°C, e uma pressão na faixa de 20 KPa a 2,5 MPa (0,2 a 25 bar) e uma presença de hidrogênio suficiente para deter o acetol de buscar hidrogênio a partir de outros materiais hidrocarboneto em mistura de reação, mas menos do que necessário para converter o acetol em outros produtos ou para formar etileno glicol a partir do glicerol; e

(c) separar o acetol formado no primeiro produto de reação a partir de outros componentes no primeiro produto de reação para formar uma corrente rica em acetol; e

(d) reagir a corrente rica em acetol sob uma segunda condição para formar um segundo produto de reação que compreende propileno glicol, em que a segunda condição inclui uma temperatura na faixa de 140 a 220°C, uma pressão de 0,12 a 50 MPa (1,2 a 500 bar) e uma presença de hidrogênio a uma razão molar de hidrogênio para glicerol que está entre 1 a 1000.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador usado na etapa de combinação é um catalisador heterogêneo selecionado do grupo que consiste em paládio, níquel, ródio, cobre, zinco, cromo, e combinações dos mesmos.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que mais de 50% (p/p) do segundo produto de reação é propileno glicol.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que mais de 80% (p/p) do segundo produto de reação é propileno glicol.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a primeira condição inclui uma temperatura na faixa de 190°C a 250°C e uma pressão na faixa de 0,005 a 0,12 MPa (0,05 a 1,2 bar) e uma razão molar de hidrogênio para glicerol que é menor do que a estequiometria.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a primeira condição inclui uma temperatura na faixa de 200°C a 230°C e uma pressão na faixa de 0,01 a 0,03 MPa (0,1 a 0,3 bar) e uma razão molar de hidrogênio para glicerol que é menor do que cerca de 0,1.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a segunda condição inclui uma temperatura na faixa de 160°C a 200°C e uma pressão na faixa de 0,2 a 3 MPa (2 a 30 bar) e uma razão molar de hidrogênio para glicerol que está entre 1,2 a 15.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o acetol é separado do pelo menos um componente selecionado do grupo consistindo em etileno glicol e propileno glicol na etapa (c).

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente rica em acetol submetida à reação da etapa (d) é livre de etileno glicol.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que pelo menos 70% em peso de etileno glicol presente no primeiro produto de reação é separado do acetol.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracteri-

zado pelo fato de que pelo menos 90% em peso de etileno glicol presente no primeiro produto de reação é separado do acetol.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o acetol é separado do hidrogênio e água na etapa (c).

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o hidrogênio separado e a água são reciclados.

14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda uma etapa (e) em que o propileno glicol é separado de outros componentes presentes no segundo produto de reação.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o propileno glicol separado é livre de acetol.

16. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o segundo produto de reação compreende menos de 0,05% em peso de etileno glicol.

17. Processo para converter glicerol em acetol com seletividade elevada, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(a) colocar em contato um material contendo glicerol com um catalisador que é capaz de hidrogenar o glicerol para formar uma mistura de reação;

(b) reagir a mistura de reação sob uma primeira condição para desidratar o glicerol com a formação resultante de acetol como o componente principal de um primeiro produto de reação, a dita primeira condição de reação incluindo uma temperatura na faixa de 150° a 250°C, e uma pressão na faixa de 0,002 a 2,5 MPa (0,02 a 25 bar) e uma presença de hidrogênio suficiente para deter o acetol de buscar hidrogênio a partir de outros materiais hidrocarboneto em mistura de reação, mas menos do que necessário para converter o acetol em ou-

tros produtos ou para formar etileno glicol a partir do glicerol; e

(c) separar o acetol formado na etapa (b) a partir de outros componentes no primeiro produto de reação.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a primeira condição inclui uma temperatura na faixa de 190°C a 250°C e uma pressão na faixa de 0,005 a 0,12 MPa (0,05 a 1,2 bar) e uma razão molar de hidrogênio para glicerol que é menor do que a estequiometria.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a primeira condição inclui uma temperatura na faixa de 200°C a 230°C e uma pressão na faixa de 0,01 a 0,03 MPa (0,1 a 0,3 bar) e uma razão molar de hidrogênio para glicerol que é cerca de 0,1.

20. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o acetol separado é livre de etileno glicol.

21. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que pelo menos 70% em peso de etileno glicol presente no primeiro produto de reação é separado do acetol.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que pelo menos 90% em peso de etileno glicol presente no primeiro produto de reação é separado do acetol.

23. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o acetol é separado do hidrogênio e água.

24. Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o hidrogênio separado e a água são reciclados.

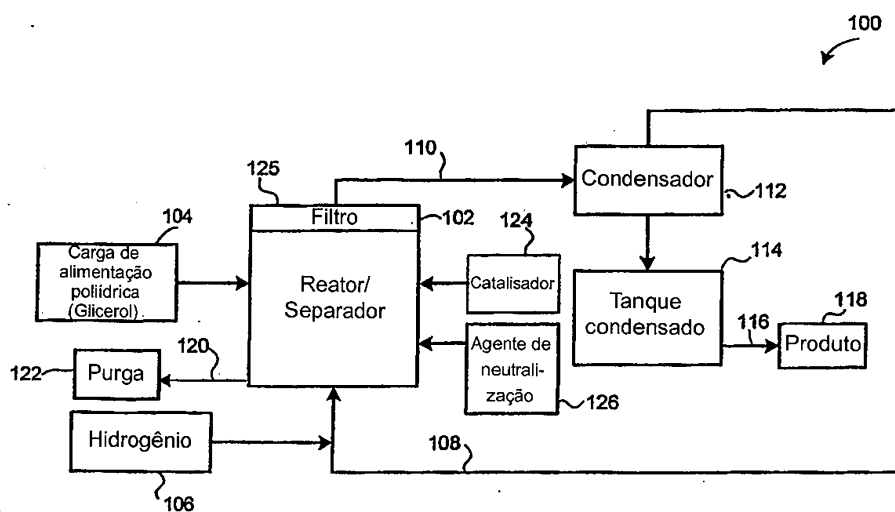


FIG. 1

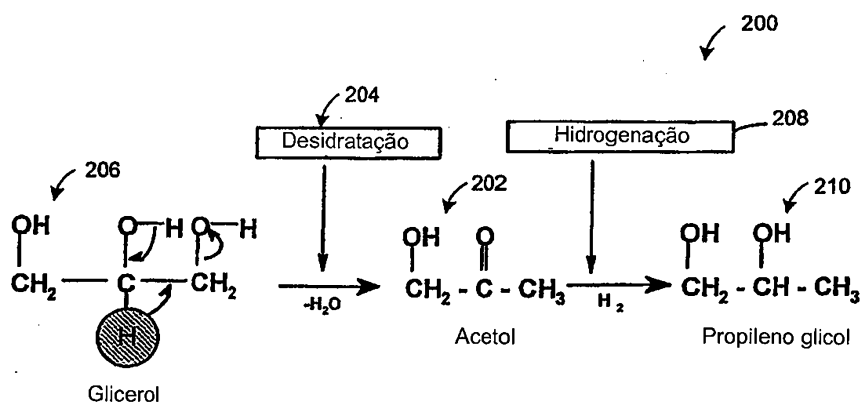


FIG. 2

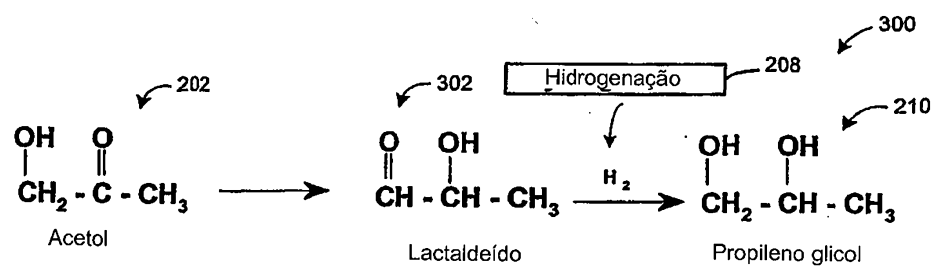


FIG. 3

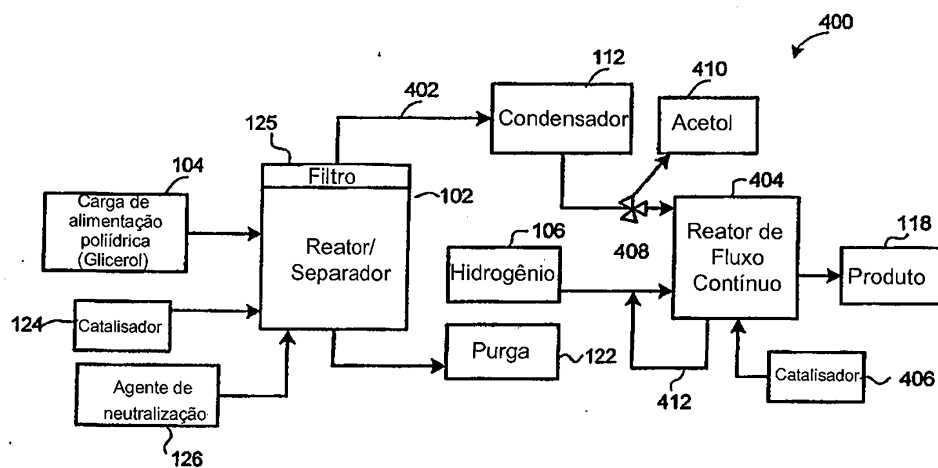


FIG. 4

3/3

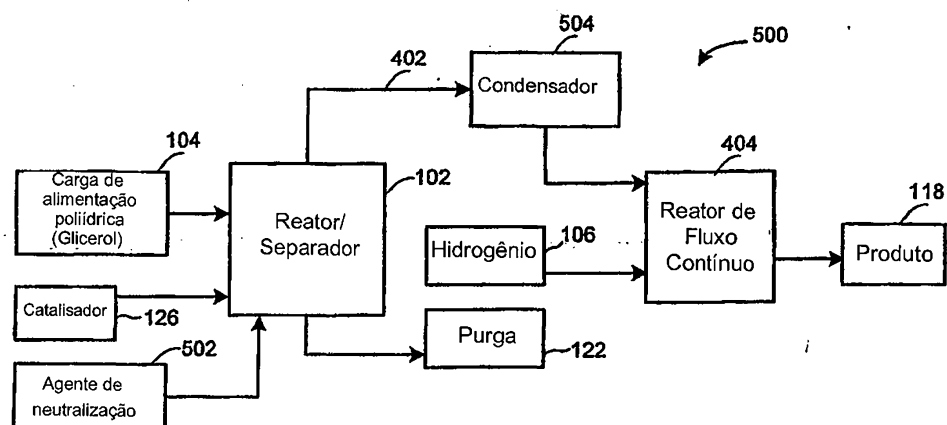


FIG. 5

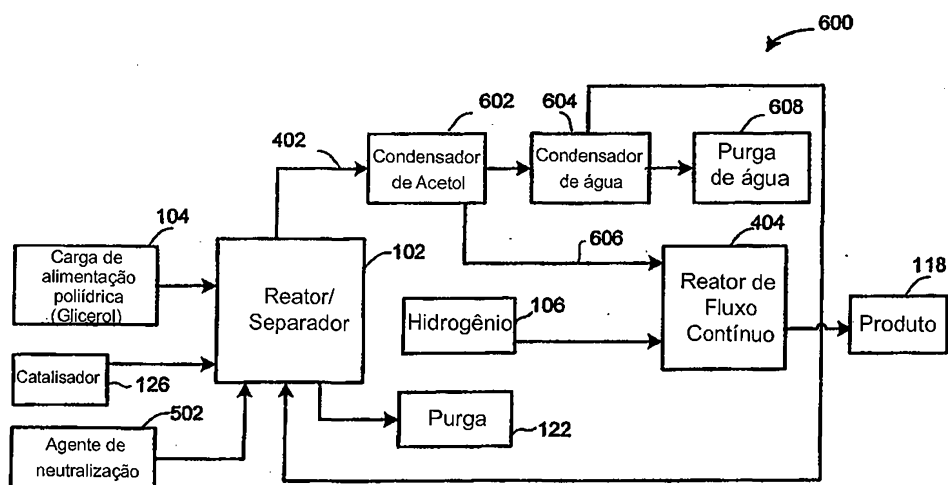


FIG. 6

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSOS PARA CONVERTER GLICEROL EM PROPILENO GLICOL E TAMBÉM EM ACETOL COM SELETIVIDADE ELEVADA"**.

A presente invenção refere-se a um processo de separação reativo que converte Glicerina em álcoois inferiores, tendo pontos de ebulição menores do que 200°C, em produções elevadas. A conversão de glicerina natural em propileno glicol através de um intermediário de acetol é obtida em temperaturas de 150° a 250 °C em uma pressão variando de 100 Kpa e 2,5 Mpa (1 e 25 bar). As aplicações preferidas do propileno glicol são como um anticongelamento, composto de descongelamento, ou composto anticongelamento. O catalisador preferido para este processo é um pó de cobre-cromo.