



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

**(11) PI 0821345-3 B1**



**(22) Data do Depósito: 19/12/2008**

**(45) Data de Concessão: 05/04/2022**

---

**(54) Título:** PROCESSO PARA CONVERTER GLICEROL EM PROPILENOGLICOL COM ALTA SELETIVIDADE

**(51) Int.Cl.:** C07C 45/52; C07C 45/82; C07C 29/145; C07C 29/60; C07C 49/17.

**(30) Prioridade Unionista:** 08/08/2008 US 12/278,634; 19/12/2007 US 61/008,334.

**(73) Titular(es):** THE CURATORS OF THE UNIVERSITY OF MISSOURI.

**(72) Inventor(es):** GALEN J. SUPPES.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2008087842 de 19/12/2008

**(87) Publicação PCT:** WO 2009/079667 de 25/06/2009

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 18/06/2010

**(57) Resumo:** PROCESSO PARA PRODUZIR ALCOÓIS INFERIORES DE GLICEROL. A presente invenção refere-se, em geral, a um processo para processamento de valor agregado de gorduras e óleos, para produzir glicerol e derivados de glicerol. Mais particularmente, o processo converte glicerol em acetol e, depois, acetol em propilenoglicol, para produzir um propilenoglicol com quantidades ultrabaixas de etilenoglicol. O propilenoglicol produzido desse modo pode ser usado como um agente anticongelamento, composto descongelador ou composto antigelo.

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

**PEDIDOS RELACIONADOS**

[001] Este pedido reivindica o benefício de prioridade para o pedido provisório dos Estados Unidos nº de série 61/0008,334, depositado em 19 de dezembro de 2007. Este pedido é uma continuação em parte do pedido dos Estados Unidos nº de série 12/278,634, depositado em 8 de agosto de 2008, que é uma entrada na fase nacional sob 35 U.S.C. § 371 de pedido PCT nº PCT/US2006/042707, depositado em 31 de outubro de 2006, que reivindica o benefício de prioridade para o pedido provisório dos Estados Unidos nº de série 60/731,673, depositado em 31 de outubro de 2005. Esse pedido também é uma continuação em parte do pedido dos Estados Unidos nº de série 11/510,992, depositado em 28 de agosto de 2006, que reivindica o benefício de prioridade para o pedido provisório dos Estados Unidos nº de série 60/731,673, depositado em 31 de outubro de 2005 e é uma continuação em parte do pedido dos Estados Unidos nº de série 11/088,603, depositado em 24 de março de 2005, que reivindica o benefício de prioridade para o pedido de patente provisória dos Estados Unidos nº de série 60/556,334, depositado em 25 de março de 2004 e é uma continuação em parte do pedido de patente dos Estados Unidos nº de série 10/420,047, depositado em 21 de abril de 2004, que reivindica o benefício de prioridade para o pedido de patente provisório dos Estados Unidos nºs de série 60/374,292, depositado em 22 de abril de 2002 e 60/410,324, depositado em 13 de setembro de 2002, todos os quais estão incorporados ao presente por referência.

**ANTECEDENTES**

**1. Campo da Invenção**

[002] A presente invenção refere-se, em geral, a um processo

para o processamento de valor agregado de gorduras e óleos para produzir glicerol e derivados de glicerol. Mis particularmente, o processo converte glicerol em acetol e, depois, acetol em propilenoglicol (PG) para produzir um propilenoglicol com quantidades ultrabaixas de etilenoglicol (EG). Esse processo pode produzir produtos baseados em glicerol e derivados de glicerol, tais como produtos anticongelação e outros produtos.

## **2. Descrição da técnica relacionada**

[003] Processos existentes para a hidrogenação de glicerol para formar outros produtos estão caracterizados, em geral, por exigências de temperaturas e pressões excessivamente altas. Por exemplo, temperaturas altas podem degradar os produtos de reação. Pressões de trabalho de várias centenas de bar criam problemas de segurança e aumentam os custos de capital para executar esses processos. A maioria desses processos produz substanciais impurezas, que podem precisar de etapas de purificação dispendiosas para isolar os produtos de reação desejados.

[004] Em um exemplo, o processamento convencional de glicerol natural para propanodióis usa um catalisador, por exemplo, tal como descrito nas patentes dos Estados Unidos 5,616,817, 4,642,394, 5,214,219 e US 5,276,181. Essas patentes descrevem a hidrogenação bem-sucedida de glicerol para formar propanodióis. Nenhum dos processos mostrados por essas patentes fornece uma mistura de produto de reação que seja apropriada para uso como um agente anticongelação. Nenhum fornece condições de processo e reações que otimizam apropriadamente a mistura de produto de reação resultante para uso direto como agente anticongelação. Nenhum está dedicado ao uso de matéria-prima de glicerol natural bruto e nenhum desses processos está baseado em destilação reativa. Em geral, processos existentes

[005] A patente dos Estados Unidos 5,616,817 emitida para

Schuster *et al.*, descreve a hidrogenação catalítica de glicerol para produzir propilenoglicol em alto rendimento, tal como um rendimento de 92%, com a formação associada de n-propanol e alcoóis baixos. A conversão de glicerol é substancialmente completa usando um catalisador misto de cobalto, cobre, manganês e molibdênio. As condições de hidrogenação incluem uma pressão a partir de 10 mPa a 70 mPa (100 a 700 bar) e uma temperatura que varia de 180°C a 270°C. Condições de processo preferidas incluem uma pressão de 20 a 32,5 mPa (200 a 325 bar) e uma temperatura de 200°C a 250°C. Isso é porque Schuster *et al.* determinaram que pressões mais baixas levam a reações incompletas, e as pressões mais altas formam, crescentemente, alcoóis de cadeia curta. Uma matéria-prima de glicerol bruto pode ser usada, tal como é obtível da transesterificação de gorduras e óleos, mas precisa ser refinada por destilação de caminho curto para remover poluentes, tais como ácido sulfúrico, que normalmente é utilizado no processo de transesterificação. A matéria-prima deve conter glicerol em alta pureza, com não mais do que 20% em peso de água.

[006] A patente dos Estados Unidos 4,642,394, emitida para Che *et al.* descreve um processo para a hidrogenação catalítica de glicerol usando um catalisador que contém tungstênio e um metal do Grupo VIII. As condições de processo incluem uma pressão que varia de 0,69 a 103 mPa (100 a 15.000 psi) e uma temperatura que varia de 75°C a 250°C. Condições de processo preferidas incluem uma temperatura que varia de 100°C a 200°C e uma pressão que varia de 1,38 a 69 mPa (200 a 10.000 psi). A reação usa condições de processo básicas, tais como podem ser proporcionadas por um solvente de amina ou amida, um hidróxido metálico, um carbonato metálico ou um composto de amônio quaternário. A concentração de solvente pode ser de 5 a 100 ml de solvente por grama de glicerol. Monóxido de carbono é usado para estabilizar e ativar o catalisador. Os exemplos de trabalho

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 informado do reagente de glicerol.

[007] As patentes dos Estados Unidos 5,214,219, emitida para Casale *et al.* e 5,266,181, emitida para Matsumara *et al.* descrevem a hidrogenação catalítica de glicerol usando um catalisador de cobre/zinco. As condições de processo incluem uma pressão que varia de 10 a 15 mPa e uma temperatura que varia de 220°C a 280°C. A concentração de glicerol pode variar de 20% a 60% em peso em água ou álcool, e isso é, de preferência, 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 alta 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 uma função da quantidade de base, isto é, hidróxido de sódio, que é adicionada ao solvente. Produtos de reação de álcool podem variar de 0% a 13% de produtos de hidrocarboneto na mistura de reação em porcentagens molares, e propanodióis de 27% a 80%. A eficiência da conversão de glicerol existe dentro de um âmbito de 6% a 100%.

## **SUMÁRIO**

[008] Os meios descritos no presente aprimoram a técnica e superam os problemas descritos acima pela produção de produtos de valor agregado em rendimento e pureza excepcionalmente altos da hidrogenação de matérias-primas de glicerol natural. Os meios descritos no presente também aprimoram a técnica pela produção de propilenoglicol com quantidades ultrabaixas de etilenoglicol de matérias-primas renováveis. No processo para superar esses problemas, os custos de energia também são reduzidos. Em outros aspectos, a descrição refere-se à produção de produtos que não exigem rendimento e

pureza excepcionalmente altos, tais como agentes anticongelação.

[009] Em um aspecto, um processo para converter glicerol em acetol com alta seletividade começa com a obtenção de um material que contém glicerol, que tem 50% ou menos em peso de água. Esse material pode ser, por exemplo, um subproduto da produção de biodiesel. O material que contém glicerol é posto em contato com um catalisador, que é capaz de hidrogenar glicerol, a fim de formar uma mistura de reação. As condições para reação da mistura de reação são estabelecidas para incluir uma temperatura dentro de um âmbito de 150°C a 250°C e uma pressão dentro de um âmbito de 0,01 a 2,5 mPa(0,1 a 25 bar). A mistura de reação é reagida sob as condições para reação para desidratar o glicerol, com a formação resultante de acetol como um produto de reação. A reação pode ser realizada a temperaturas de até 270°C, 280°C ou até mesmo 290°C; mas, o uso dessas temperaturas elevadas resulta em degradação térmica do produto de reação, junto com reações da matriz, e, portanto, não é recomendado para aplicações, onde é exigida uma alta pureza do produto de reação. Pelo uso desse processo, de acordo com uma ou mais das modalidades descritas abaixo, é possível obter, por exemplo, propilenoglicol que tem uma pureza de 90% ou até mesmo 98%, a um alto rendimento de mais de 85% ou até mesmo 95%.

[010] Em diversos outros aspectos, a matéria-prima que contém glicerol contém, de preferência, de 5% a 15% em peso de água. O catalisador 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, que inclui pelo menos um material selecionado do grupo que consiste em paládio, níquel, ródio, cobre, zinco, cromo e combinações dos mesmos. O catalisador de desidratação pode conter, por exemplo, de 5% a 95% em peso de cromo, e pode consistir em composições de cobre, expressas como CuO e

cromo, expressas como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , a 30-80% em peso de  $\text{CuO}$  e 20-60% em peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Em um exemplo, o catalisador pode ser expresso como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , a 40-60% em peso de  $\text{CuO}$  e 40-50% em peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A presença de hidrogênio reduz esses óxidos com sua forma reduzida, que é a forma ativa do catalisador para a hidrogenação de acetol.

[011] Uma pequena quantidade de hidrogênio pode ser adicionada para impedir o produto de reação de acetol durante a formação de remover hidrogênio de outros materiais de hidrocarboneto na mistura de reação. Se acetol for o produto final desejado, a pressão parcial de hidrogênio pode ser suficientemente baixa, tal como cerca de 0,01 mPa(0,1 bar), para evitar uma conversão substancial de acetol em propilenoglicol.

[012] Uma quantidade maior de hidrogênio pode ser adicionada para facilitar a conversão de acetol em outros produtos. Quando hidrogênio é adicionado sob as condições de reação precedentes, o produto dominante é, apropriadamente, propilenoglicol.

[013] É possível usar uma corrente de gás para separar os produtos de reação da mistura de reação, onde esse produto de reação pode incluir acetol e propilenoglicol. Em uma modalidade, o material que contém glicerol está em fase líquida e o processo acarreta a remoção do(s) produto(s) de reação durante a etapa da reação. Isso pode ser feito facilitando a liberação seletiva de acetol como vapor da mistura de reação, por ação de pressão parcial através de contato com um gás, tal como nitrogênio ou um gás nobre, que seja essencialmente inerte à mistura de reação e o produto de reação de acetol.

[014] O acetol pode ser condensado e reagido adicionalmente para formar produtos a jusante, tal como por reação com hidrogênio, para produzir propilenoglicol ou lactaldeído. Um condensador para esse fim opera, apropriadamente, a uma temperatura entre 25°C e 150°C e, de modo particularmente preferido, de 25°C a 60°C. Um processo

para converter acetol em propilenoglicol com alta seletividade acarreta por uma matéria-prima que contém acetol e contém menos de 50% em peso de água, com um catalisador que é capaz de hidrogenar acetol, para formar uma mistura de reação; e aquecer a mistura de reação para uma temperatura entre 50°C e 250°C, a uma pressão entre 0,1 a 50 mPa(1 e 500 bar), para formar propilenoglicol.

[015] Em outra modalidade, o gás que separa produtos de reação da mistura de reação inicial pode ser reativo com o produto de reação de acetol, tal como gás de hidrogênio é reativo com o acetol. Consequentemente, o gás de separação pode ser suplementado com hidrogênio para esse fim, de modo que um produto de reação diferente seja condensado. Esse produto de reação diferente pode ser propilenoglicol. Hidrogênio não usado pode ser reciclado do condensador de volta ao recipiente de reator.

[016] Um âmbito de temperatura particularmente preferido para facilitar a reação é de 180°C a 220°C. Um âmbito de pressão particularmente preferido é de 0,1 a 2 mPa(1 a 20 bar), onde pressões baixas, de 0,1 a 1,5 mPa(1 a 15 bar) e 0,1 a 0,5 mPa(1 a 5 bar), podem produzir produtos especialmente puros. A reação pode persistir por um período em uma fase de pasta fluida, com a reação limitada por catalisador, dentro de um âmbito de 0,1 a 96 horas, tal como de 4 a 46 horas ou de 4 a 28 horas. É possível operar a reação a cargas de catalisador mais altas e mesmo em uma fase gasosa com tempos de reação muito mais curtos, dentro do âmbito de 0,001 a 8 horas, ou, de modo particularmente preferido, 0,002 a 1 hora, ou, de modo especialmente preferido, de 0,05 a 0,5 hora.

[017] Em outra modalidade, a reação não necessita de uma matéria-prima de glicerol, mas pode ser um material poli-hídrico, tal como um açúcar de três carbonos ou mais ou polissacarídeo. O equipamento de processo em uso nesses materiais pode formar um produto de



álcool com um ponto de ebulição de menos de 200°C.

[018] Efluentes de um reator intermitente podem ser usados como um agente anticongelação, agente antif formação de gelo ou agente de descongelamento, por exemplo, tal como pode ser obtido do subproduto de glicerol bruto de um álcool alquílico de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de um glicérideo. Materiais tais como esse podem conter, em uma base livre de água, cerca de 0,5% a cerca de 60% de glicerol, e cerca de 20% a cerca de 85% de propilenoglicol. Outra composição desse tipo pode conter, em uma base livre de água, cerca de 10% a cerca de 35% de glicerol, cerca de 40% a cerca de 75% de propilenoglicol, e cerca de 0,2% a cerca de 10% de álcool alquílico de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. As composições também podem conter de cerca de 1% a 15% de subprodutos de resíduo de uma reação de glicerol.

[019] Em uma modalidade, um processo para produzir um agente anticongelação de um subproduto de glicerol bruto de uma alcoólise de álcool alquílico de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de um glicérideo, acarreta neutralizar o glicerol bruto para obter um pH entre 5 e 12. Isso é seguido da separação de álcool de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> e água do glicerol bruto, de modo que as concentrações combinadas de água e alcoóis de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> são de menos de cerca de 5% em peso. O glicerol bruto separado é posto em contato com um catalisador de hidrogenação e hidrogênio a uma pressão de entre cerca de 0,01 e 20 mPa(0,1 e 200 bar) e a uma temperatura entre cerca de 100°C a 280°C por um período de tempo suficiente para obter uma conversão do glicerol de entre 60 e 90% na base de glicerol no glicerol bruto. A pressão está, de modo particularmente preferido, dentro de um âmbito de 10 a 2500 kPa(0,1 a 25 bar) e ainda de modo especialmente preferido, de 0,01 a 2 mPa(1 a 20 bar). A separação dos alcoóis de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> e água pode ser obtida por separação rápida, a uma temperatura maior do que cerca de 60°C, ou por difusão térmica. O catalisador de hidrogenação pode conter pelo menos um

metal do grupo que consiste em paládio, níquel, zinco, cobre, platina, ródio, cromo e rutênio.

[020] Uma reação de fase gasosa pode ser realizada para converter glicerol em um produto com uma alta seletividade para propilenoglicol e baixa seletividade para etilenoglicol. A reação começa com a obtenção de uma mistura de reação de fase gasosa, que está essencialmente livre de líquido e contém: glicerol, com uma pressão parcial de glicerol em um âmbito de 1 e 50 kPa(0,01 e 0,5 bar) de glicerol, e hidrogênio, com uma pressão parcial de hidrogênio entre 1 e 2.500 kPa(0,01 e 25 bar) de hidrogênio. A mistura de reação é mantida a uma pressão total entre 2 e 2.500 kPa(0,02 e 25 bar) e entre em contato com um catalisador heterogêneo a uma temperatura entre 150°C e 280°C, para formar propilenoglicol.

[021] Na reação de fase gasosa, uma pressão parcial de glicerol é, de preferência, menor 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 de reação. Essa pressão parcial também é, de preferência, maior do que a metade da pressão parcial do ponto de condensação na mistura de reação. A mistura de reação de fase gasosa não contém, essencialmente, nenhum líquido e tem uma pressão parcial de glicerol entre 1 e 50 kPa(0,01 e 0,5 bar) de glicerol e uma pressão parcial de hidrogênio entre 1 e 500 kPa(0,01 e 5 bar) de hidrogênio; e a reação pode ser realizada a uma temperatura entre 150°C e 280°C, para facilitar uma reação pelo uso dos mesmos catalisadores descritos acima. A pressão total da reação pode ser entre 2 e 500 kPa(0,02 e 5 bar).

[022] O processo pode ser ajustado para produzir quantidades maiores de lactaldeído, com alta seletividade. Isso é feito combinando uma matéria-prima que contém glicerol com menos de 50% em peso de água com um catalisador que é capaz de desidratar glicerol para

formar uma mistura de reação; e aquecendo a mistura de reação para uma temperatura entre 150°C e 200°C, a uma pressão entre 1 e 2.500 kPa (0,01 e 25 bar). Um âmbito de temperatura preferido para essa reação é de 165°C a 185°C, enquanto a pressão existe dentro de um âmbito de 2 a 200 kPa(0,02 a 2 bar). O condensador de lactaldeído pode operar a uma temperatura entre 0°C e 140°C.

[023] O produto de propilenoglicol pode ser produzido em alta pureza, especialmente da reação de fase gasosa. O produto de reação de propilenoglicol pode ser purificado adicionalmente adicionando uma base ao referido produto de propilenoglicol, para obter um pH maior do que 8,0 e destilando o propilenoglicol do produto com um pH maior do que 8,0. A base pode ser selecionada do grupo que consiste em hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e óxido de cálcio.

[024] Embora seja preferido um reator intermitente, outros tipos de reatores apropriados incluem reatores com carga de pasta fluida, reatores de camada de gotejamento e reatores de saquinho de chá ("teabag reactors"). Um reator para uso com reações altamente exotérmicas consiste em um invólucro externo, que contém tubos em U, com uma orientação tal que a extremidade do U dos tubos em U está voltada para cima. O invólucro tem uma cabeça superior removível, onde o catalisador é carregado do alto entre o invólucro e os tubos, removendo a cabeça superior. Uma vedação inerte pode ser colocada na parte mais inferior do espaço entre o invólucro e os tubos em U, a uma profundidade entre 5 e 70 centímetros (2 e 24 polegadas).

[025] Em outro aspecto da presente invenção, é posto à disposição um processo aperfeiçoado, que contém pelo menos uma etapa de separação para converter glicerol em acetol, com alta seletividade. Esse processo produtor de PG, com uma ou mais etapas de separação (doravante, "o processo aperfeiçoado") pode compreender as etapas de: (a) pôr um material que contém glicerol em contato com um catali-

sador, que é capaz de hidrogenar glicerol, a fim de formar uma mistura de reação; (b) reagir a mistura de reação sob uma primeira condição de reação, para desidratar o glicerol, com formação resultante de acetol como um componente principal de um primeiro produto de reação, a referida primeira condição incluindo uma temperatura dentro de um âmbito de 150°C a 250°C, e uma pressão dentro de um âmbito de 2 a 2.500 kPa(0,02 bar a 25 bar); (c) separar o acetol formado na etapa (b) de outros componentes no primeiro produto de reação; e (d) reagir o acetol separado da etapa (c) para formar um segundo produto de reação.

[026] O segundo produto de reação compreende, de preferência, propilenoglicol. Em um aspecto, mais de 50% (em peso) do segundo produto de reação é propilenoglicol. Em outro aspecto, mais de 80% (em peso) do segundo produto de reação é propilenoglicol.

[027] Em outra modalidade, a primeira condição do processo aperfeiçoado é em favor da formação de acetol. Em um aspecto, a primeira condição inclui uma temperatura dentro de um âmbito de 190°C a 250°C. De modo particularmente preferido, a primeira condição inclui uma temperatura dentro de um âmbito de 200°C a 230°C. Em outro aspecto, a primeira condição inclui uma pressão dentro de um âmbito de 5 a 120 kPa(0,05 a 1,2 bar). De modo particularmente preferido, a primeira condição inclui uma pressão dentro de um âmbito de 10 a 30 kPa(0,1 a 0,3 bar). A relação molar entre reagentes diferentes também desempenha um papel importante no rendimento, eficiência e qualidade da reação. Em um aspecto, a relação molar de hidrogênio para glicerol para a primeira condição é de cerca de 0,1.

[028] Em outra modalidade, a etapa (d) do processo aperfeiçoado é realizada sob uma segunda condição, que é em favor da formação de propilenoglicol. Em um aspecto, a segunda condição inclui uma temperatura dentro de um âmbito de 140°C a 220°C. De modo particu-

larmente preferido, a segunda condição inclui uma temperatura dentro de um âmbito de 160°C a 200°C. Em outro aspecto, a segunda condição inclui uma pressão dentro de um âmbito de 0,12 a 50 mPa(1,2 a 500 bar). De modo particularmente preferido, a segunda condição inclui uma pressão dentro de um âmbito de 20 a 3.000 kPa(2 a 30 bar). Em ainda outro aspecto, a relação molar de hidrogênio para glicerol para a segunda condição é de entre 1 a 1000. De modo particularmente preferido, a relação molar de hidrogênio para glicerol é de entre 1,2 a 15.

[029] Durante a etapa (c) do processo aperfeiçoado, acetol pode ser substancialmente separado de pelo menos um componente selecionado do grupo que consiste em etilenoglicol e propilenoglicol. Desse modo, o acetol, que é subsequentemente submetido à reação da etapa (d) está substancialmente livre de etilenoglicol. De preferência, pelo menos 70% em peso de etilenoglicol presente no primeiro produto de reação são removidos do acetol, antes de o acetol ser convertido adicionalmente em PG. De modo particularmente preferido, pelo menos 90% em peso de etilenoglicol presente no primeiro produto de reação são removidos do acetol.

[030] Em outro aspecto do processo aperfeiçoado, o acetol no primeiro produto de reação é substancialmente separado do hidrogênio e água na etapa (c). O hidrogênio e a água separados podem ser reciclados e reutilizados no processo.

[031] O processo aperfeiçoado pode compreender, ainda, uma etapa (e), em que o segundo produto de reação é separado de outros componentes presentes no segundo produto de reação. De preferência, acetol é substancialmente separado de propilenoglicol na etapa (e), para obter um produto de PG final relativamente puro.

### **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

[032] A figura 1 é um fluxograma de bloco esquemático, que ilus-

tra um reator-separador preferido, com um reator, condensador e tanque de produto de condensação e reciclagem de hidrogênio não reagido.

[033] A figura 2 é uma vista esquemática do mecanismo de reação descrito para conversão de glicerol em propilenoglicol por meio do intermediário de acetol.

[034] A figura 3 é uma vista esquemática do mecanismo de reação descrito para conversão de acetol em propilenoglicol por meio do intermediário de lactaldeído.

[035] A figura 4 é uma vista esquemática da modalidade alternativa descrita, de duas etapas, para converter glicerol em acetol e, depois, converter acetol em propilenoglicol, onde o equipamento de processo também pode ser usado para produzir propilenoglicol sem nenhuma etapa intermediária.

[036] A figura 5 é um vista esquemática de equipamento de processo de laboratório, que pode ser usado para demonstrar o equipamento de processo da figura 4 ou 6.

[037] A figura 6 é uma vista esquemática da modalidade alternativa descrita, de duas etapas, para converter glicerol em acetol e, depois, converter acetol em propilenoglicol, onde hidrogênio é usado pelo primeiro reator a uma pressão mais baixa e água é removida dos efluentes de vapor do primeiro reator para possibilitar a retirada da água do sistema.

[038] A figura 7 é um fluxograma de bloco esquemático, que ilustra um reator de camada compacta, com um evaporador, reator e condensador.

[039] figura 8 mostra a dependência da pressão da reação de glicerol para propilenoglicol a temperaturas de 220°C e 240°C.

[040] A figura 9 mostra a reação de glicerol para propilenoglicol: efeito da relação molar de H<sub>2</sub>:glicerol sobre a produtividade a 220°C.

[041] A figura 10 mostra a reação de glicerol para PG: efeito da relação molar de H<sub>2</sub>:glicerol sobre a produtividade a 220°C.

[042] As figuras 11A, 11B e 11C mostram um exemplo de configuração de reator.

[043] A figura 12A ilustra um reator em escala-piloto, a figura 12B mostra a vista em corte transversal do reator.

[044] A figura 13 ilustra um reator de camada compacta, com alimentação de gás opcional para o evaporador.

[045] A figura 14 é um fluxograma de bloco esquemático, que ilustra um sistema de reator de camada compacta preferido, que inclui a reciclagem do produto para aperfeiçoar o controle de temperatura e purificação do efluente do reator em um separador.

[046] A figura 15 é um fluxograma de bloco esquemático, que ilustra um sistema de reator de camada compacta preferido, que inclui a reciclagem do produto para aperfeiçoar o controle de temperatura e purificação do efluente do reator em um separador.

[047] A figura 16 é um fluxograma de bloco esquemático, que ilustra um processo aperfeiçoado, que inclui uma etapa de separação entre a reação para gerar acetol e a reação para gerar propilenoglicol, bem como outra etapa de separação para obter o produto final.

[048] A figura 17 é um vista esquemática do mecanismo de reação descrito para conversão de glicerol em propilenoglicol por meio do intermediário de acetol, que também mostra a reconversão de propilenoglicol em acetol.

[049] A figura 18 mostra uma configuração de reator para reações catalíticas de camada compacta de fase gasosa.

[050] A figura 19 mostra o impacto da concentração de hidrogênio e água sobre a relação de produtos desejados para soma de subprodutos indesejáveis a 230°C. Os produtos desejados são a soma de acetol e propilenoglicol.

[051] A figura 20 mostra o impacto de hidrogênio sobre a formação de etilenoglicol em relação à formação de produtos desejados.

[052] A figura 21 mostra o efeito da temperatura e pressão da reação sobre a produção de propilenoglicol de glicerol.

[053] A figura 22 mostra o efeito da temperatura e pressão de reação sobre a formação do subproduto desconhecido 9.11 (EG) da reação do glicerol para propilenoglicol (os dados foram traçados pela relação da área de pico de 9.11 (EG)/IS vs. temperatura).

[054] A figura 23 mostra a formação do subproduto desconhecido 9.11(EG) versus a produção de propilenoglicol da reação de glicerol para propilenoglicol (os dados foram traçados pela relação da área de pico de 9.11 (EG)/IS vs. relação da área de pico de PG/IS).

[055] A figura 24 mostra o efeito da temperatura e pressão da reação sobre a produção de propilenoglicol de acetol.

[056] A figura 25 mostra o efeito da temperatura e da pressão de reação sobre a formação do subproduto desconhecido 9.11 da reação de acetol para propilenoglicol (os dados foram traçados pela relação da área de pico de 9.11/IS vs. temperatura).

### **DESCRIÇÃO DETALHADA**

[057] Agora será mostrado e descrito por meio de um exemplo não restritivo um processo para produzir alcoóis baixos de matéria-prima de glicerol para obter agentes anticongelação baseados em glicerol e/ou baseados em propilenoglicol. Os alcoóis baixos incluem, por exemplo, acetol e propilenoglicol. Usos preferidos das misturas de produtos de reação que são derivados do processo incluem, mas não estão limitados a fluidos de descongelamento, fluidos de antiformação de gelo e aplicações anticongelação. Esses usos dos agentes anticongelação baseados em glicerol e/ou baseados em propilenoglicol substituem o uso de etilenoglicol tóxico e não renovável com agentes anticongelação derivados de glicerol, não tóxicos e renováveis. A esse



respeito, o uso de propilenoglicol, que é derivado de glicerol natural, é uma alternativa renovável ao propilenoglicol derivado de petróleo. Outros usos a jusante para o propilenoglicol incluem qualquer substituição ou reposição de etilenoglicol ou glicerol por propilenoglicol.

### **Equipamento para a Preparação por Separação Reativa de Agente Anticongelção de Polialcoóis, tal como Glicerol**

[058] Um método para preparar agentes anticongelção de glicerol inclui a reação a uma temperatura que varia de 150°C a 250°C e, em algumas modalidades, essa temperatura é, de modo particularmente preferido, de 180°C a 220°C. A reação ocorre em um recipiente de reação. As pressões no recipiente de reação são, de preferência, de 0,1 a 2,5 mPa(1 a 25 bar) e, em algumas modalidades, essa pressão é, de modo particularmente preferido, entre 0,5 e 1,8 mPa(5 e 18 bar). O equipamento de processo pode incluir, por exemplo, um reator nessas condições de temperatura e pressão conectado a um condensar e um tanque de condensado, onde o condensador está, de preferência, a uma temperatura entre cerca de 25°C e 150°C e, em algumas modalidades, está, de modo particularmente preferido, entre 25°C e 60°C.

[059] A figura 1 apresenta um fluxograma de bloco de equipamento de processo 100, que inclui um reator-separador 102. Uma matéria-prima poli-hídrica 104, por exemplo, contendo glicerol, é introduzida gradualmente ou continuamente no reator-separador 102. Hidrogênio 106 é adicionado à linha de hidrogênio 108, para promover a conversão de glicerol 104 em propilenoglicol dentro do reator-separador 102. As temperaturas de processo são tais que ocorre uma destilação com a formação ou presença de propilenoglicol, alcoóis de cadeia curta e água, que vaporizam e correm através da linha superior 110 para um condensador 112. A maior parte dos vapores de álcool, água e propilenoglicol condensam-se no condensador 112 e são cole-

tados no tanque de condensado 114 para descarga através da linha de descarga 116 como produto 118. Hidrogênio não reagido e vapores remanescentes do condensador 112 são reciclados ao reator-separador 102 através da linha de reciclagem de hidrogênio 108.

[060] Produtos de reação 118 são removidos do tanque de condensado 112 através da linha de descarga 116, e a mistura de reação dentro do reator-separador 102 pode ser purificada periodicamente ou a uma razão de corrente lenta através da linha de purificação 120, para obter uma mistura de purificação 122. A purificação é necessária ou desejável quando subprodutos de reação não voláteis são formados e quando metais ou ácidos inorgânicos, tais como catalisadores de biodiesel residuais, estão presentes na matéria-prima poli-hídrica 104. Catalisadores e componentes úteis, tais como glicerol e propilenoglicol, são, de preferência, recuperados da mistura de purificação 122.

[061] A reação dentro do reator-separador 102 é catalisada e pode ser facilitada a intervalos periódicos ou por introdução contínua de um catalisador 124 apropriado, que pode ser qualquer catalisador que seja apropriado para uso na conversão de glicerol em alcoóis baixos, tais como acetol e/ou propilenoglicol. O catalisador 124 pode estar presente dentro reator-separador como uma camada compacta, ou a distribuição do catalisador 124 dentro do reator-separador 102 pode ser aperfeiçoada usando o gás de hidrogênio 108, para obter uma camada fluidificada ou por agitação (não mostrada). Reatores de pasta fluida agitados de uma reação de fase líquida com um produto superior de vapor são preferidos. O catalisador 124 é misturado com a matéria-prima poli-hídrica 104, que está sendo submetida à reação no reator-separador 102, para facilitar a desintegração de ligações de carbono-oxigênio ou carbono-carbono, incluindo, mas não limitado à hidrogenação. Tal como usado no presente, hidrogenólise e hidrogenação são termos intercambiáveis.

[062] A título de exemplo, a reação de glicerol com hidrogênio, para formar propilenoglicol e água, é frequentemente designada como hidrogenação nesse texto. Catalisadores apropriados para esse fim podem incluir, sem limitação, metais tais como platina, paládio, rutênio, como, níquel, cobre, zinco, ródio, cromo, rutênio e combinações dos mesmos. Os catalisadores podem ser depositados sobre um substrato, tal como um substrato de alumina. Em um sentido mais amplo, catalisadores apropriados podem incluir os catalisadores que contêm um ou mais elementos dos subgrupos do Grupo I, Grupo VI e/ou Grupo VIII da Tabela Periódica. Os melhores catalisadores são não voláteis, e, de preferência, são impedidos de saírem do reator-separador 102 para o tanque de condensado 114. Um filtro 125 na linha de descarga superior 110 do reator-separador 102 retém catalisadores sólidos no reator-separador 102. Não são impostas nem indicadas limitações sobre se o catalisador é solúvel ou sólido, sobre o estado oxidativo do catalisador ou sobre o uso de suportes sólidos ou quelatos solúveis.

[063] Tempos de reação a condições preferidas podem variar de alguns poucos minutos a 96 horas. O tempo de reação pode ser definido como o volume de líquido no reator dividido pela quantidade de corrente em média de tempo de líquidos para dentro do reator. Embora os tempos de reação preferidos sejam maiores do que 2 horas, o tempo de permanência médio, a cargas mais altas de catalisador 124, pode ser de menos de uma hora e, tipicamente, maior do que 0,5 hora. Embora temperaturas preferidas sejam de até 250°C, o reator-separador pode ser operado a temperaturas de até 270°C com resultados satisfatórios.

[064] A matéria-prima poli-hídrica 104, de preferência, pode conter glicerol. Em um sentido mais amplo, a matéria-prima poli-hídrica 104 pode conter, por exemplo, de 5% a, substancialmente, 100% de um polioliol, por exemplo, glicerol, sorbitol, açúcares de 6-carbono, açú-

cares de 12-carbono, amidos e/ou celulose.

[065] Tal como ilustrado na figura 1, o equipamento de processo 100 está, de preferência, configurado para obter hidrogênio 106 como um reagente; mas, o uso de hidrogênio é opcional. Produtos comercialmente valiosos podem ser formados como intermediários, que se coletam no tanque de condensado na ausência de hidrogênio. Consequentemente, o uso de hidrogênio 106 é preferido, mas não necessário. Por exemplo, os intermediários que se coletam no tanque de condensado 114, podem incluir acetol (hidróxi-2-propanona), que pode ser submetido à hidrogenólise por pelo menos dois mecanismos, tal como mostrado nas figuras 2 e 3. Em adição aos reagentes, o material dentro do reator-separador 102 pode conter água, sais ou resíduos de catalisador de processos prévios.

[066] Um tipo de matéria-prima poli-hídrica 104 pode conter glicerol, que é preparado por transesterificação de óleos ou ácidos graxos, tal como descrito no pedido copendente de número de série 10/420,047, depositado em 23 de abril de 2003, que está incorporado por referência, na mesma medida como se tivesse sido completamente reproduzido no presente. Em uma matéria-prima poli-hídrica 104 desse tipo, água pode estar presente em uma quantidade que varia de 0% a 70%. De modo particularmente preferido, água está presente em uma quantidade que varia de 5% a 15%. Água pode ser adicionada para reduzir reações colaterais, tal como a formação de oligômeros.

[067] Uma vantagem de usar o equipamento de processo 100 é que produtos de álcool voláteis são removidos da mistura de reação, à medida que são formados dentro do reator-separador 102. A possibilidade de degradar esses produtos por exposição contínua às condições de reação é proporcionalmente diminuída em virtude dessa remoção. Além disso, os produtos de reação voláteis são removidos inerentemente dos catalisadores, para produzir produtos relativamente

limpos. Essa técnica de reação-separação é especialmente vantajosa para catalisadores que são solúveis com a mistura de reação ou emulsificados na mesma.

[068] Uma classe preferida de catalisador 124 é o catalisador de cobre-cromo  $(\text{CuO})_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_y$ . Esse tipo de catalisador é útil no processo e, no geral, é obtível comercialmente. Nessa classe de catalisador, as composições nominais de cobre, expressas como CuO, e cromo, expressas como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , podem variar de cerca de 30-80% em peso de CuO e 20-60% em peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Composições de catalisador, que contêm cerca de 40-60% em peso de cobre e 40-50% em peso de cromo são preferidas.

[069] Catalisadores preferidos para uso como catalisador 124, em adição ao cobre e cromo descritos previamente, também incluem óxido de bário e óxido de manganês ou qualquer uma de suas combinações. O uso de bário e manganês é conhecido para aumentar a estabilidade do catalisador, isto é, a vida efetiva do catalisador. As composições nominais para bário, expressas como óxido de bário, podem variar de 0-20% em peso e as para manganês, expressas como óxido de manganês, podem variar de 0-10% em peso. As composições de catalisador especialmente preferidas compreendem de 40%-60% em peso de CuO, 40-55% em peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0-10% em peso de óxido de bário e 0-5% em peso de óxido de manganês.

### **Mecanismo de reação**

[070] De acordo com um mecanismo proposto por Motassier *et al.* (1988), a desidrogenação e glicerol em cobre pode formar aldeído glicérico em equilíbrio com seu tautômero enólico. A formação de propilenoglicol foi explicada por uma reação nucleófila de água ou espécies de OH adsorvidas, uma reação de desidroxilação, seguida de hidrogenação do aldeído insaturado intermediário. Observou-se que esse mecanismo de reação não se aplica em nossa investigação.

[071] A figura 2 mostra um mecanismo de reação 200 preferido para uso no reator-separador 102 da figura 1, e para o qual condições de processo podem ser ajustadas apropriadamente, tal como descrito acima. Tal como mostrado na figura 2, hidroxiacetona (acetol) 202 é formada e a mesma é, possivelmente, um intermediário ou um caminho alternativo para formar propilenoglicol por um mecanismo diferente. O acetol 202 é formado por desidratação 204 de uma molécula de glicerol 206, que sofre reordenações intramoleculares, tal como mostrado. Em uma etapa de hidrogenação subsequente 208, o acetol 202 reage ainda com hidrogênio, para formar propilenoglicol 210 com um mol de subproduto de água, resultante da etapa de desidratação 204.

[072] Estudos anteriores para investigar o efeito de água sobre a reação de hidrogenólise indicaram que a reação ocorre mesmo na ausência de água, com um rendimento de 49,7% de propilenoglicol. Além disso, e a título de exemplo, a reação é facilitada por uso de um catalisador de cobre-cromo, que pode ser reduzido em uma vazão de hidrogênio, antes da reação. Nesse caso, a incidência de espécies de hidroxila de superfície, que participam da reação, é eliminada. As observações acima contradizem o mecanismo proposto por Montassier *et al.*, onde água está presente na forma de espécies de hidroxila de superfície ou como uma parte dos reagentes.

[073] Em outra modalidade da presente invenção, uma etapa de separação está incluída entre duas etapas de reação, que resulta em propilenoglicol com uma quantidade ultrabaixa de etilenoglicol. Mais geralmente, a modalidade remove eficientemente diversas substâncias químicas, com pontos de ebulição próximos a propilenoglicol. Ainda outra etapa de separação pode ser incluída, depois da segunda reação, tal como ilustrado no exemplo 16. Por meio desse processo aperfeiçoado, propilenoglicol pode ser produzido com quantidades ultrabaixas de etilenoglicol de matérias-primas renováveis. Devido à eficiência

aumentada e reutilização de intermediários durante o processo, o custo de energia também é reduzido para esse processo aperfeiçoado, em comparação com outros processos descritos previamente.

[074] O exemplo abaixo fornece esclarecimentos sobre mecanismos de reação e seletividades, que apóiam as modalidades da presente invenção, mas não devem limitar o alcance desta invenção.

### **Exemplo 1**

#### **Confirmação do Mecanismo de Reação**

[075] Uma experiência foi realizada para validar o mecanismo de reação 200. As reações foram realizadas em duas etapas, a saber, etapas 1 e 2. Na etapa 1, acetol relativamente puro foi isolado de glicérol. A temperatura variou de 150°C a 250°C e, mais especificamente, de 180 a 220°C. Havia uma ausência de hidrogênio. A pressão variou de 6,9 mPa a 96 mPa (1 a 14 psi) mPamPa, mais especificamente, de 34 mPa a 69 mPa (5 a 10 psi)mPamPa. um catalisador de cobre-cromo estava presente. Na etapa 2, o acetol formado na etapa 1 foi reagido adicionalmente na presença de hidrogênio, para formar propilenoglicol, a uma temperatura variando de 150°C a 250°C e, de modo particularmente preferido, entre 180 e 220°C. Excesso de hidrogênio foi adicionado a um hidrogênio, sobre pressão entre 0,1 a 2,5 mPa(1 e 25 bar), usando o mesmo catalisador.

[076] Foi observado na etapa 2, de converter acetol e propilenoglicol, que foi formado lactaldeído. Propilenoglicol também é formado pela hidrogenação 208 de lactaldeído 302, tal como ilustrado na figura 3. Com relação à fig. 2, lactaldeído representa um caminho alternativo para formar propilenoglicol de acetol. A figura 3 mostra esse mecanismo 300, onde o acetol sofre uma reordenação da ligação dupla de oxigênio, para formar lactaldeído 302, mas a etapa de desidrogenação 208, que age sobre o lactaldeído 302, também resulta na formação de propilenoglicol 210. Também foi observado que a formação do inter-

mediário de lactaldeído foi predominante a temperaturas de reação mais baixas, no âmbito de 50°C a 150°C (vide exemplo 8 abaixo).

[077] As modalidades desta descrição incluem a produção de lactaldeído. Um processo para converter glicerol em lactaldeído com alta seletividade inclui, de preferência, as etapas de combinar uma matéria-prima contendo glicerol, com menos de 50% em peso de água, com um catalisador, que é capaz de desidratar glicerol, para formar uma mistura de reação; e aquecer a mistura de reação para uma temperatura entre 150°C a 200°C, sobre um intervalo de tempo de reação entre 0 a 24 horas, a uma pressão entre 2 e 2.500 kPa (0,02 e 25 bar). De preferência, o catalisador usado na etapa de combinação contém um elemento dos subgrupos do Grupo I, Grupo VI e/ou Grupo VIII da Tabela Periódica. De preferência, a matéria-prima contendo glicerol, usada na etapa de combinação, contém de 0% a 15% em peso de água em glicerol. De preferência, 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. De preferência, o processo inclui uma etapa de remover vapores de produto de reação que se formam durante a etapa de aquecimento. De preferência, o processo inclui uma etapa de condensar os vapores, para produzir produto de reação líquido. De preferência, a temperatura usada na etapa de aquecimento existe dentro de um âmbito de 165°C a 185°C. De preferência, a pressão usada na etapa de aquecimento existe dentro de um âmbito de 2 a 200 kPa (0,02 a 2 bar). De preferência, a etapa de condensação ocorre usando um condensador operando a uma temperatura entre 0°C e 140°C.

[078] Essa e reações subsequentes foram realizadas em fases líquidas com catalisador e agitação suficiente para criar uma mistura de reação em pasta fluida.

## **Exemplo 2**



## Desidratação e Hidrogenação Simultâneas Usando Diversos Catalisadores e Misturas de Reagentes

[079] Uma pluralidade de procedimentos de reação foi realizada para mostrar que a eficiência da reação pode ser otimizada a quaisquer condições de processo, tais como tempo de reação, temperatura, pressão e condição de queima ("flash") pela seleção ou escolha do catalisador para uma matéria-prima poli-hídrica dada.

[080] A tabela 1 apresenta os resultados da reação de glicerol na presença de hidrogênio e catalisador, para formar uma mistura contendo propilenoglicol. O recipiente de reação continha 80 gramas de glicerol refinado, 20 g gramas de água, 10 gramas de catalisador e uma sobrepressão de hidrogênio de 1,379 MPa manométrico (200 psig). O reator era um reator fechado, que foi completado com hidrogênio em excesso. A reação ocorreu por 24 horas, a uma temperatura de 200°C. Todos os catalisadores usados nesse exemplo foram comprados por pedido comercial e usados na condição em que chegaram.

**Tabela 1.** Sumário das atuações dos catalisadores, com base em 80 gramas de glicerol com relação a 100 g de base

	Carga inicial (g)	Melhor possível (g)	Catalisador 5% de rutênio sobre carvão (g)	Catalisador de cobre de Raney (g)	Catalisador de níquel de Raney (g)
Glicerol	100	0	63,2	20,6	53,6
Água	25	43	não medido	não medido	não medido
Propilenoglicol	0	82	14,9	27,5	14,9
Etilenoglicol	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

[081] A tabela 2 resume a ação de reação com um teor de água inicial mais alto, a saber, 30 gramas de glicerol refinado e 70 gramas de água. As reações foram realizadas nas seguintes condições iniciais: 5% em peso de catalisador e uma sobrepressão de hidrogênio de

1400 kPa. A tabela seguinte apresenta composições, depois de reagir em um reator fechado (completado com hidrogênio) por 24 horas, a uma temperatura de 200°C.

**Tabela 2.** Sumário das atuações dos catalisadores, com base em 30 gramas de glicerol e 70 gramas de água

	Carga inicial (g)	Melhor possível (g)	Catalisador 5% de rutênio sobre carvão (g)	Catalisador de cobre de Raney (g)	Catalisador de níquel de Raney (g)
Glicerol	30	0	20,8	19,1	3,8
Propilenoglicol	0	24	9,3	7,23	3,1
Etilenoglicol	0	0	0	0	0
Acetol	0	0	1,5	1,6	1,7

[082] A tabela 3 resume a atuação de um catalisador de cromo na presença de 20 por cento de água. As reações foram realizadas nas seguintes condições iniciais: 55 em peso de catalisador e uma sobrepressão de hidrogênio de 1400 kPa. A tabela abaixo apresenta composições depois da reação em um reator fechado (completado com hidrogênio) por 24 horas, a uma temperatura de reação de 200°C.

**Tabela 3.** Sumário das atuações dos catalisadores, com base em 80 gramas de carga inicial de glicerol e 20 gramas de água

	Carga inicial (g)	Melhor possível (g)	Catalisador de cromo (g)
Glicerol	80	0	33,1
Propilenoglicol	0	66,1	44,8
Etilenoglicol	0	0	0
Acetol	0	0	3,2

[083] A Tabela 4 resume o impacto do teor de água inicial nos reagentes sobre a formação de propilenoglicol de glicerol. As reações foram realizadas 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 em pó, com uma área superficial de 30 m<sup>2</sup>/g, 45% de CuO, 47% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% de MnO<sub>2</sub> e 2,7% de BaO. A tabela abaixo apresenta composições depois de reagir em um reator fechado (completado com hidrogênio) por 24

horas, a uma temperatura de reação de 200°C.

**Tabela 4.** Sumário de atuações de catalisador, com base em cargas iniciais de glicerol em água.

Água (% em peso)	% de Conversão	% de Rendimento	% de 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

[084] A reação foi realizada usando um sistema de destilação de reação de pequena escala, tal como mostrado como equipamento de processo 100 na figura 1, para processar uma mistura de reação, que incluía 46,5 gramas de glicerol refinado e 53,5 gramas de água. O catalisador foi adquirido de Sud-Chemie como um catalisador em pó, com uma área superficial de 30 m<sup>2</sup>/g, 45% de CuO, 47% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% de MnO<sub>2</sub> e 2,7% de BaO. A tabela 5 resume a atuação com teor de água inicial mais alto, usando um sistema de destilação de reação pequeno.

**Tabela 5.** Exemplo de destilação de reação

	Reator	Destilado
Glicerol	21,6 gramas	2,2
Propanodiol	6,4	9,5
Etilenoglicol	0	0
Acetol	1,4	1,4

#### **Uso de Glicerol da Refinação de Glicerídeo de Ácido Graxo**

[085] Uma fonte preferida da matéria-prima poli-hídrica 104 são subprodutos ou intermediários de glicerol natural, por exemplo, tais como podem ser obtidos de processos que produzem ou refinam glicerídeos de ácido graxo de fontes biorrenováveis. Essas são matérias-primas particularmente preferidas para produzir uma mistura de agente anticongelamento. Ao usar essas matérias-primas, a mistura de agente anticongelamento é preparada tal como explicado acima pela hidrogenação de glicerol através de um catalisador, que é, de preferência, um

catalisador heterogêneo. O reator-separador 102 pode ser, por exemplo, um reator de camada compacta, de pasta fluida ou reator agitado ou de camada fluidificada. Quando a reação de hidrogenação é realizada em um reator de camada compactada, o efluente do reator está extensivamente livre de catalisador. No caso de um reator de pasta fluida, um catalisador heterogêneo pode ser filtrado do efluente do reator. O reator-separador 102 pode ser usado para reações de pasta fluida, circulando hidrogênio da fase de vapor superior para o fundo do reator, para criar agitação aumentada e usando, de preferência, um catalisador que tem uma densidade similar à densidade do líquido no reator. Uma camada fluidificada pode ser usada quando as densidades diferem, onde uma camada de catalisador é fluidificada pelo hidrogênio que entrada da linha 108. Agitação convencional também podem promover contato de hidrogênio no líquido.

[086] Para produzir um agente anticongelção, as condições de processo precisam apenas produzir conversões de hidrogenação moderadas de glicerol, por exemplo, as que variam de 60% a 90% de conversão. Isso deve-se ao fato de que 0% a 40% do glicerol na matéria-prima poli-hídrica em uma base livre de água podem permanecer com produtos de propilenoglicol no produto anticongelção. Para algumas aplicações de produto, o produto anticongelção final pode conter, apropriadamente, até 60% de glicerol. Além disso, quando o produto 118 contém uma concentração de glicerol baixa, por exemplo, menos de 40%, quando há uma conversão efetiva de 60% a 80%, outros agentes anticongelção conhecidos podem ser misturados com os produtos. Alternativamente, os materiais de purificação 122 podem ser misturados com o conteúdo do tanque de condensado 114, por exemplo, depois da filtração, para formar um produto vendável, que pode ser descarregado diretamente do equipamento de processo 100.

[087] Uma fonte particularmente preferida de matéria-prima poli-

hídrica 104 para a reação é o subproduto de glicerol natural, que é produzido durante o processamento de valor agregado 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 poli-hídrica 104 pode conter água, catalisadores solúveis e outra matéria orgânica que estão presentes em misturas intermediárias, que são produzidas na produção de glicerol para venda no mercado de glicerol. Uma vantagem dos presentes meios é que pouca ou nenhuma refinação desses intermediários é necessária para seu uso como matéria-prima poli-hídrica 104 ao produzir misturas de agentes de anticongelamento ou degelo comerciais.

[088] Esses intermediários e outras matérias-primas poli-hídricas 104 podem conter altas quantidades de água. A capacidade de usar matérias-primas poli-hídricas 104, que contêm altas quantidades de água, vantajosamente reduz os custos para esse processo através de outros usos para o glicerol. O teor de água, tanto na matéria-prima poli-hídrica 104, antes da reação como no produto de reação vendável, é, em geral, entre 0 e 50%.

[089] A matéria-prima poli-hídrica 104 pode conter catalisador residual, que foi adicionado durante a alcoólise desses intermediários. O destino de catalisadores residuais solúveis, isto é, os que restam da alcoólise na matéria-prima poli-hídrica 104 e que estão no material de purificação 122, depende:

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

[090] O teor de catalisador residual na matéria-prima de glicerol do processamento de gorduras e óleos biorrenováveis, normalmente é

entre 0% e 4% ou até mesmo até 10% em peso em um base livre de água. Um meio para reduzir o teor de catalisador residual é minimizar a quantidade que é usada inicialmente na alcoólise do glicerídeo de ácido graxo. A alcoólise pode, por exemplo, ser catalisada com ácido. Neutralizar o catalisador residual com um contraíon apropriado para criar uma espécie de sal que é compatível com as especificações do agente anticongelação é preferido para remover o catalisador residual.

[091] Alternativamente, a neutralização pode ser realizada para precipitar o catalisador do glicerol líquido. Uma base ou sal que contém cálcio pode ser usado para neutralizar o catalisador residual na matéria-prima poli-hídrica 104 e os sais sólidos gerados por essa neutralização podem ser separados do líquido, por exemplo, por filtração ou centrifugação do efluente do reator-separador 102, tal como por filtração do material de purificação 122. Neutralização com ácido-base para formar sais solúveis ou insolúveis também é um método aceitável para facilitar a separação. Especificamente, neutralizar hidróxido de potássio com ácido sulfúrico para formar o sal dibásico é um procedimento aceitável. Tal como mostrado por meio do exemplo na figura 1, a neutralização do catalisador de sódio ou potássio, que algumas vezes é introduzido no método de processamento de valor agregado para gorduras e óleos, pode ser obtida adicionando quantidades estequiometricamente equivalentes de um agente de neutralização 126, tal como óxido de cálcio e/ou ácido sulfúrico, para formar o sal de cálcio do catalisador. Esses sais são extensivamente insolúveis e podem ser filtrados do material de purificação 122. Para aperfeiçoar a separação do sal substancialmente insolúvel, o teor de água é, de preferência reduzido para menos de 20% em peso e a filtração é realizada, de preferência, a temperaturas menores que 40°C e, de modo particularmente preferido, abaixo de 30°C. A temperatura de filtração ótima depende da composição, onde a solubilidade reduzida dos sais a baixas tempe-

raturas é contraposta a viscosidades baixas a temperaturas elevadas, para identificar as melhores condições de filtração.

[092] Uma modalidade geral para processar um glicerol bruto para agente anticongelação na modalidade de refinação de glicerídeo de ácido graxo segue um processo de álcoólise de álcool de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> alquila. A matéria sintética de glicerol 104 de entrada é neutralizada pela adição de um agente de neutralização 126 para obter um pH entre 5 e 12, que é, de modo particularmente preferido, um pH entre 5 e 9. O C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>-álcool e água são separados por destilação do glicerol bruto, de modo que as concentrações combinadas de água e C<sub>1</sub> C<sub>4</sub> alcoóis dentro do reator-separador 102 são menores que 20% em peso e, de preferência, menores que 5% em peso. Em um processo gradual, onde a matéria sintética 104 é adicionada ao reator-separador 104 a intervalos periódicos, componentes selecionados desses alcoóis e/ou seus produtos de reação podem ser isolados por destilação fracionada através da linha superior 110 e descarregados do tanque de condensado 114. Isso pode ser feito por liberação por queima ("flash") desses alcoóis a momentos apropriados, para evitar ou limitar a combinação dos mesmos com propanodióis, de acordo com o princípio de destilação fracionada. A hidrogenação subsequente do glicerol separado por queima ("flash") dentro do reator-separador 102 ocorre, apropriadamente, pondo o glicerol bruto em contato com um catalisador de hidrogenação e hidrogênio a uma pressão que varia de 0,1 a 20 mPa(1 bar a 200 bar) e a uma temperatura que varia de 100°C a 290°C, até se obtida uma conversão do glicerol de entre 60% e 90%. De modo particularmente preferido, as condições de processo acarretam a pressão de contato para hidrogenação variando de 0,1 a 2 mPa(1 a 20 bar).

[093] A separação do C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>-álcool e água é obtida, de preferência, por separação por queima ("flash") a temperaturas maiores que 60°C e menores de 300°C. Alternativamente, a separação do C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>-

álcool e água pode ser obtida em um processo baseado em difusão térmica, tal como está descrito no pedido relacionado 10/420,047, onde, por exemplo, o reator-separador 102 é um reator de difusão térmica. Alternativamente, água é adicionada antes da hidrogenação, uma vez que a água promove a hidrogenação na presença de determinados catalisadores.

[094] A quantidade de matéria orgânica na matéria-prima polihídrica é substancialmente dependente da gordura ou óleo da qual o glicerol foi obtido. A matéria orgânica (diferente de glicerol) é, tipicamente, derivados de ácido graxo. Um método para reduzir matéria orgânica residual é por filtração. Alternativamente, é possível decantar materiais orgânicos insolúveis do glicerol em um separador por gravidade (não mostrado), a temperaturas entre 25 e 250°C. Quando necessário, o ponto de queima ("flash") da mistura é, de preferência, aumentado para maior do que 100°C por separação por queima ("flash") de substâncias voláteis da mistura de glicerol-água. Especificamente, o teor residual do álcool de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>-alquila na matéria-prima é liberado por queima ("flash") para obter concentrações de matéria-prima que são, de preferência, menores que 1% de álcool alquílico. Dependendo do álcool alquílico, pode ser necessário aplicar vácuo para atingir a concentração de 1% de álcool alquílico.

[095] As seguintes são condições de reação preferidas para conversão, para uso ao processar essas matérias-primas. As mesmas são similares, mas não exatamente iguais às condições particularmente preferidas que foram descritas previamente 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. Catalisadores heterogêneos são usados, que são conhecidos como eficientes para hidrogenação, tais como paládio, níquel, rutênio, cobre, zinco de cobre, cobre-cromo e outros conhecidos na técnica. A pressão de reação é de 0,1 a 2 mPa(1 a



20 bar), mas pressões mais baixas e mais altas também funcionam. Água na matéria-prima poli-hídrica é, de preferência, de 0% a 50% em peso e, de modo particularmente preferido, de 5 a 15% em peso de água.

[096] As condições de reação preferidas oferecem diversas vantagens de desempenho. Operar a temperaturas menores que 250°C reduz dramaticamente a quantidade de formação de subprodutos não desejados, por exemplo, quando concentrações de água mais baixas podem ser usadas, sem formação de polímeros ou oligômeros. Além disso, a operação a temperaturas próximas a 200°C, quando comparadas a próximas a 300°C, produz uma volatilidade relativa aumentada de propilenoglicol, que facilita uma separação aperfeiçoada de propilenoglicol da mistura de reação de glicerol. O uso de pressões mais baixas permite o uso de recipientes de reação menos dispendiosos, por exemplo, em comparação com recipientes de alta pressão, que operam acima de cerca de 2,8 mPa(28 bar), enquanto também permite que o propilenoglicol seja destilado de solução a essas temperaturas. Mesmo assim, algumas modalidades não estão limitadas ao uso de pressões menores que 2,0 mPa(20 bar), e podem, na verdade, ser praticadas a pressões de hidrogênio muito altas. As condições de processo descritas são viáveis a pressões mais baixas (menos de 2,0 mPa(20 bar)), enquanto a maioria dos outros processos para produzir produtos similares requer pressões muito mais altas.

[097] Por esses meios, glicerol também pode ser hidrogenolizado para 1,2 e 1,3 propanodióis. O 1,3-propanodiol pode ser opcionalmente separado dessa mistura por métodos conhecidos na ciência e usado como monômero, enquanto o glicerol e propanodióis remanescentes são usados, de preferência, como agentes anticongelação.

### **Exemplo 3**

#### **Modalidades de Reator de Camada Compacta**

[098] Um método para preparar acetol e propilenoglicol de glicerol inclui uma reação de fase gasosa, a temperaturas que variam de 150° a 280°C em um reator de camada compacta. Em algumas modalidades, essa temperatura é, de modo particularmente preferido, de 180°C a 240°C ou 250°C, para evitar a degradação térmica dos produtos de reação. As reações descritas no presente ocorreram em um reator de camada compacta. As pressões no recipiente de reação são, de preferência, de 2 a 2.500 kPa(0,02 a 25 bar) e, em algumas modalidades, essa pressão é, de modo particularmente preferido, entre 2 e 1.000 kPa(0,02 e 10 bar). De modo especialmente preferido, a pressão de reação existe dentro de um âmbito de 20 a 120 kPa (0,2 a 1,2 bar).

[099] A figura 4 apresenta um fluxograma de bloco de equipamento de processo 400, que inclui um evaporador 426, para criar uma mistura de reação de vapor 427. Componentes não voláteis 428 na matéria-prima poli-hídrica 104 são removidos do evaporador 426 em um modo contínuo ou semi-intermitente. O evaporador 426 é particularmente eficiente para processar glicerol bruto que contém sais, sendo que, senão, os sais envenenam o catalisador. Uma matéria-prima poli-hídrica 104, que contém, por exemplo, glicerol, é introduzida gradualmente ou continuamente no evaporador 426. A mistura de reação de vapor 427 segue para o reator de camada compactada 425, onde o catalisador heterogêneo promove a conversão de glicerol 104 em acetol e propilenoglicol em reações sequenciais. A mistura de produto de vapor 430 segue para o condensador 431, onde um produto condensado é formado 432 e segue para o armazenamento de produto 433. O efluente gasoso pode ser descartado através de purgação ou vácuo 434.

[0100] Água é produzida como um subproduto de reação e pode ser mantida com o produto de propilenoglicol ou removida. Uma vantagem importante do processo atual sobre outros processos na literatura

é a concentração muito baixa ou a ausência de etilenoglicol, resultante ou do uso do catalisador de cobre-cromo ou da formação e purificação de acetol como um intermediário. O acetol pode ser facilmente purificado de qualquer etilenoglicol, antes da hidrogenação por destilação.

[0101] Os processos dessa operação pode ser mantidos a pressões abaixo de 100 kPa(1 bar) através do uso de uma fonte de vácuo, conectada, de preferência, ao processo de condensação, ao final do processo. No mais ideal dos casos, o condensador 431 em si pode manter pressões de menos de 100 kPa(1 bar); mas, de uma perspectiva prática, é necessário um vácuo para retirar quaisquer gases inertes (nitrogênio etc.), que possam acumular-se no sistema.

[0102] O sistema de reação da figura 4 é eficiente para produzir acetol ou propilenoglicol. A figura 5 apresenta um diagrama esquemático do equipamento de laboratório 500, mostrando uma variação desse equipamento 500, que inclui um evaporador 526 conectado ao reator de camada compacta 525. O efluente de vapor do reator de camada compacta 525 é condensado no condensador 531 por ação de um banho frio para extrair calor 538. Calor 540 é aplicado ao evaporador 526 para criar o reagente de vapor. Um vácuo 542 conectado ao condensador 531 literalmente puxa os vapores através do sistema e permite que a matéria-prima de glicerol evapore a temperaturas mais baixas do que ocorreriam à pressão atmosférica. Um banho de óleo 534 mantém o reator de camada compactada 535 a uma temperatura ou âmbito de temperatura predeterminada por uma corrente de calor 542. O glicerol é carregado no evaporador 526 no início da experiência e pode ser adicionado através de uma alimentação auxiliar ao evaporador (não mostrado) durante a experiência. Uma alimentação de gás opcional 544, que contém nitrogênio e também pode conter hidrogênio, é guiada para o evaporador 526.

[0103] O equipamento de processo mostrado na figura 5 foi usado

para reagir glicerol sob diversas condições. Diversas operações foram realizadas usando o equipamento 500 de acordo com os materiais e condições apresentados na tabela 6. A reação G1 da tabela 6 apresenta dados de conversão exemplificados sobre péletes cilíndricas de 3,3 mm de catalisador de cobre-cromo. A pressão dessa reação era de menos de 10 kPa(0,1 bar), e a temperatura é de cerca de 230°C. A reação G1 ilustra a eficiência da reação de fase gasosa sobre um catalisador de camada compacta para produzir acetol em alta seletividade.

**Tabela 6.** Sumário das atuações do reator de fase gasosa em um reator de camada compacta.

RNX/Dados	Condições	Ex.	Acetol (em peso)	PG (em peso)					
G1	Carga de catalisador (tamanho 3*3 mm)	1	13,44	0,97	72,92	14,41	8,25	0,11	95,58
Antes de 2005/9/29	~50-60 g	2	13,43	1,08	77,88	14,51	8,07	0,11	100,46
	<b>Controle (Sem purgação de gás)</b>	3	12,24	1,06	69,51	13,3	12	0,12	94,81
	Temp. do reator: 230°C								
	Pressão: 29,9 em-Hg (vac)								
<b>Prova de Conceito – Reação de desidratação à baixa pressão funciona</b>									
G2	Carga de catalisador (tamanho 3*3 mm)	1	19,01	1,68	70,70	20,69	5,86	0,10	97,25
Antes de 2005/9/29	~50-60 g	2	18,42	1,79	72,42	20,21	5,38	0,11	98,01
	<b>Purgação de hidrogênio</b>	3	16,24	1,56	75,50	17,80	5,21	0,10	98,51
	Temp. do reator: 230°C	4	15,81	1,62	75,87	17,43	4,97	0,11	98,27
	Pressão: 26 em-Hg (vac)								
<b>Experiência demonstra que a pressão parcial de hidrogênio reduz a formação de água e leva a um balanço de massa aperfeiçoado – melhores rendimentos. As conversões pareceram ser mais altas.</b>									
G3	Carga de catalisador (tamanho 3*3 mm)	1	9,75	0,53	87,27	10,28	3,87	0,16	101,42
Antes de 2005/9/29	~50-60 g								

Continuação...

	<b>Purgação de nitrogênio</b>								
	Temp. do reator: 230°C								
	Pressão: 26 em-Hg (vac)								
<b>Nitrogênio não era tão bom quando hidrogênio, com base em um teor de água mais alto da reação com nitrogênio. Água teórica é 1 parte de água para quatro partes de acetol (acetol + propilenoglicol). Água efetiva é maior do que a teórica. A relação do pico de subproduto para o produto desejado é mais alta para essa operação com nitrogênio.</b>									
G4	Carga de catalisador (tamanho 3*3 mm)								
2005/9/29	50 g								
	<b>HOT PLATE (Sem purgação de gás)</b>	1	9,88	2,41	79,15	12,29	9,05	0,12	100,49
	Temp. do reator: 230°C	2	12,65	0	77,26	12,65	8,03	0,14	97,94
	Pressão: 27 em-Hg (vac)								
<b>Essa operação resume um mecanismo de alimentação diferente, no qual a alimentação é colocada sobre uma placa quente para evaporar alimentação à medida que é introduzida. O método ofereceu controle experimental aperfeiçoado, mas não levou a novos esclarecimentos sobre a reação.</b>									
G5	Carga de catalisador (tamanho 3*3 mm)								
2005/10/4	50 g								
	<b>Purgação de hidrogênio</b>	1	12,52	2,86	78,4	15,38	4,18	0,11	97,96
	<b>Purgação de nitrogênio</b>	2	7,79	0,81	87,94	8,60	3,56	0,14	100,1
	Temp. do reator: 230°C								
	Pressão: 27 em-Hg (vac)								

Continuação...

<b>Essas operações são uma comparação da repetição do uso de hidrogênio versus nitrogênio. O hidrogênio produziu rendimentos mais altos, mais propilenoglicol, menos água adicional, e menos picos de refugo. A motivação para uso aumentado de hidrogênio foi o fato de que a produção de PG precisa apanhar um hidrogênio de algum lugar, e que em algum lugar só poderia ser outros produtos de glicerina ou acetol – levando à hipótese de que a adição de hidrogênio aumentaria o rendimento de produtos desejados.</b>									
G6	Carga de catalisador (tamanho: malha de 9-40) <b>50 g-fresco</b>	1	23,05	1,66	73,1	24,71	5,00	0,07	102,81
2005/10/5		2	24,3	1,49	72,21	25,79	5,07	0,08	103,07
	Purgação de hidrogênio								
	Temp. do reator: 230°C								
	Pressão: 27 em-Hg (vac)								
<b>Essa operação resume o impacto de usar um catalisador menor. A conversão aumentou em 50%.</b>									
G7		1	44,74	2,4	37,49	47,14	12,00	0,06	96,63
2005/10/10		2	42,56	2,3	38,01	44,86	9,93	0,07	92,8
	Purgação de hidrogênio								
	Temp. do reator: 230°C								
	Pressão: 27 em-Hg (vac)								
<b>Essa operação resume o impacto de usar mais catalisador menor. Dobrar a concentração de catalisador dobrou a conversão. Em uma primeira aproximação, essa reação é da ordem zero.</b>									
G8	Carga de catalisador (tamanho: 9-40 mesh) <b>150g -100 g usados 1, 50 g fresco</b>	1	64,11	6,42	4,3	70,53	19,00	0,00	93,83
2005/10/11		2	63,14	5,64	4,46	68,78	19,25	0,00	92,49

Continuação...

		3	63,73	5,28	7,28	69,01	17,88	0,00	94,17
	Purgação de hidrogênio								
	Temp. da carga de óleo: 232°C								
	Pressão: 27 em-Hg (vac)								
<b>Essa operação resume o impacto de usar um catalisador ainda menor. Triplicar a concentração (50 para 150 gramas) triplicou a conversão. Em uma primeira aproximação, essa reação é da ordem zero.</b>									
	Total de glicerina reagida: 369,11 g								
	Produtos totais: 360,52 g								
	Tempo de reação: 2,5 h								
<b>Balanco de massa de glicerina versus produto formado é bastante bom para esse sistema.</b>									
G9	Carga de catalisador (tamanho: 9-40 mesh) <b>150g -100 g usados 2, 50 g usados 1</b>	1	62,35	7,51	6,25	69,86	18,57	0,00	94,68
		2	64,28	5,03	7,24	69,31	18,89	0,00	95,44
		3	60,39	4,39	14,11	64,78	19,01	0,06	97,9
	Purgação de hidrogênio								
	Temp. do reator: 240°C								
	Temp. da carga de óleo: 232°C								
	Pressão: 27 em-Hg (vac)								
	Total de glicerina reagida: 754,79								
	Produtos totais: 750,40								
	Tempo de reação: 5 h								



Continuação...

Essa operação prolongada mostra bom balanço de massa de glicerina versus produto de saída. Acreditou-se que a ligeira diminuição na conversão com o tempo estava dentro do experimental.									
G10	<b>Acetol para PG com Purgação de H2 sobre uma HOT PLATE</b>								
2005/10/14	Carga de catalisador (tamanho: 9-40 mesh) 150g								
	<b>Pressão: 27 em-Hg (vac), válvula fechada</b>	1	53,4	22,53			5,42		81,35
	<b>Pressão: 20 em-Hg (vac), abrir válvula para manter pressão</b>	2	42,16	11,09			37,38		90,63
	<b>Pressão: 20 em-Hg (vac), mais corrente de H2 para manter pressão</b>	3	33,57	14,29			43,94		91,8

### **Modalidades Aperfeiçoadas de Camada Compacta**

[0104] Observou-se que propilenoglicol foi produzido no exemplo ilustrativo G1 da tabela 6. Como a única fonte de hidrogênio para reagir com acetol (ou glicerol) para formar propilenoglicol era de outra molécula de acetol ou glicerol, considerou-se a hipótese que a ausência de hidrogênio livre no sistema levou à remoção de hidrogênio do glicerol e que essa remoção levou a subprodutos indesejáveis e perda de rendimento.

[0105] Para superar o problema com remoção de hidrogênio de glicerol, uma pequena quantidade de hidrogênio foi introduzida no sistema. A figura 6 ilustra o equipamento de processo de reação de camada compacta preferido 600 com alimentação de hidrogênio 636 como uma modificação no equipamento de processo da figura 4. A alimentação de hidrogênio 636 foi introduzida no evaporador 426, uma vez que esse diluente de gás, além de ser útil para hidrogenar acetol, também promove a evaporação de glicerol. Como glicerol tem uma pressão de vapor de meros 15 kPa(0,15 bar) a 230°C, a sobrepressão de hidrogênio pode somar-se a essa pressão para aumentar a pressão total – mas isso é possível, essencialmente, se o glicerol for evaporado na presença de um gás, tal como hidrogênio. O condensador 431 condensa o acetol e propilenoglicol de gás não reagido. Embora o gás não reagido possa ser purificado 434, um ciclo de reciclagem 640 pode ser usado para reabastecer o evaporador 426, o reator de camada compacta 425, ou condensador 431 por disposição seletiva das válvulas 642, 644, 646.

[0106] A reação G2 da tabela 6 apresenta dados de conversão exemplificados, que ilustram o impacto benéfico de uma alimentação de hidrogênio (purgação) 544 (vide figura 5), como a alimentação de hidrogênio 636 da figura 6 combinada com a alimentação de glicerol no reator de camada compacta 425. A pressão era de 13 kPa(0,13

bar), e a temperatura era 230°C. Um rendimento mais alto para acetol e propilenoglicol foi observado.

[0107] As reações de desidratação produzem uma molécula de água para cada molécula de acetol (ou propilenoglicol) que é formada. Água presente em excesso a isso indica desidratação excessiva e seletividades mais baixas. A relação de teor de água efetivo para teórico diminuiu de 2,3-3,6 para 1,07-1,17, como resultado de hidrogênio estar presente durante a reação de desidratação. Além disso, um pico de GC a 10,77 minutos é um subproduto. A relação dessa área de pico para frações de massa de acetol e propilenoglicol desejados diminuiu de 0,76-0,9 a 0,47-0,63, como resultado de hidrogênio estar presente durante a reação de desidratação.

[0108] Para confirmar que os resultados desejados eram um resultado de hidrogênio em vez de qualquer diluente no sistema, a experiência G3 foi realizada usando nitrogênio em vez de hidrogênio. A relação de água efetiva para teórica aumentou para 1,51 com nitrogênio. Além disso, a relação do pico de minuto 10,77 aumentou para 1,56.

[0109] Tanto as experiências de diluente/purgação de hidrogênio como de nitrogênio foram repetidas na experiência G5 com resultados, em geral, repetidos e validação da vantagem de usar hidrogênio como um diluente/purificador durante a reação de desidratação, que forma, essencialmente, acetol como um produto.

[0110] Os processos preferidos usam um diluente de hidrogênio e reagente 636 introduzidos no evaporador 426.

[0111] A seguir, são resumidas experiências resumidas na tabela 6 e o que os resultados indicam:

- a experiência G1 fornece prova do conceito de desidratação à baixa pressão sobre um catalisador de camada compacta.
- A experiência G2 demonstra que a pressão parcial de hidrogênio reduz a formação de água e leva a um balanço de massa

aperfeiçoado – melhores rendimentos. As conversões pareceram ser mais altas.

- A experiência G3 demonstra que nitrogênio não era tão bom como hidrogênio, com base no teor de água mais alto da reação de nitrogênio. A água teórica é 1 parte de água para quatro partes de acetol (acetol + propilenoglicol). A água efetiva para essa experiência é consideravelmente maior do que a teórica. A relação do pico de sub-produto (10,77 minutos) para o produto desejado é mais alta para essa operação de nitrogênio.

- A experiência G4 demonstra um método de mecanismo de alimentação contínua, onde a alimentação é colocada em uma placa quente para evaporar a alimentação, à medida que é introduzida. O método forneceu um controle experimental aperfeiçoado, mas não levou a novos esclarecimentos da reação.

- A experiência G5 fornece uma comparação repetida do uso de hidrogênio versus nitrogênio. O hidrogênio forneceu rendimentos mais altos, mais propilenoglicol, menos água adicional e menos picos de refugo. A motivação para o uso aumentado de hidrogênio foi o fato de que a produção de PG precisa apanhar hidrogênio de algum lugar e que algum lugar pode ser apenas outros produtos de glicerol ou acetol – levando à hipótese que a adição de hidrogênio aumentaria o rendimento dos produtos desejados.

- A experiência G6 resume o impacto de usar um catalisador menor. A conversão aumentou em 50%.

- A experiência G7 resume o impacto de usar mais catalisador menor. Dobrar a massa de catalisador dobrou a conversão. Em uma primeira aproximação, essa reação é da ordem zero.

- A experiência G8 resume o impacto de usar ainda mais catalisador menor de catalisador menor. Triplicar a massa de catalisador (50 para 150 gramas) triplicou a conversão. Em uma primeira

aproximação, essa reação é da ordem zero.

- A experiência G9 resume um bom balanço de massa de glicerol em relação aos produtos de reação.

- A experiência G10 repete a operação de balanço de massa de G9, ilustrando um bom balanço de massa de glicerol versus produto de saída. Uma ligeira diminuição em conversão com o tempo foi considerado como estando dentro de erro experimental.

[0112] As experiências validaram conversões maiores do que 95% para a conversão de glicerina em acetol. A conversões de aproximadamente 98%, aproximadamente 70% de acetol e 9% de propilenoglicol estavam presentes no produto. Contato contínuo tanto de hidrogênio como de acetol sobre o catalisador de cobre-cromo continuou a aumentar os rendimentos para propilenoglicol.

### **Outras Modalidades de Camada Compacta**

[0113] A figura 7 mostra um processo particularmente preferido de preparar propilenoglicol de glicerol.

[0114] A figura 7 apresenta um fluxograma de bloco do equipamento de processo 700, que inclui alimentações 736 de glicerol (ou poli-hídrico) e hidrogênio. O hidrogênio é posto em contato com o glicerol em um evaporador 726, operado entre cerca de 200 e 250°C, o que promove a evaporação de glicerol para formar um efluente de reator de vapor 727. Um primeiro reator de camada compactada 725 converte glicerol em acetol, com alguma formação de propilenoglicol.

[0115] Se hidrogênio estiver presente, o acetol reage com hidrogênio para formar propilenoglicol no primeiro reator de camada compacta 725. A pressões parciais baixas de hidrogênio, de cerca de 100 kPa(1 bar), acetol é formado predominantemente. A pressões de hidrogênio mais altas, mais propilenoglicol é formado. A formação de acetol está predominantemente limitada em quantidade. A reação de acetol a propilenoglicol é rápida em relação à reação de glicerol para

acetol; mas, a reação de acetol para propilenoglicol está limitada em equilíbrio. Como reação de acetol para propilenoglicol está limitada em equilíbrio, a reciclagem de acetol é útil para maximizar a produção de propilenoglicol. A destilação pode ser usada para concentrar acetol da corrente de produto para reciclagem ao evaporador ou outros locais antes do reator.

[0116] Um método para operar o processo da figura 7 é adicionar hidrogênio adicional à corrente 741, com o que acetol é formado, principalmente, no primeiro reator de camada compactada 725 e propilenoglicol é formado, principalmente, no segundo reator de camada compactada 738.

[0117] A reação de desidratação no primeiro reator de camada compactada 725 é altamente exotérmica. Por exemplo, o calor da reação aumenta glicerol, inicialmente a 200°C, para acetol a 414°C, a uma conversão de 100% e sem nenhum solvente/diluyente. As temperaturas mais altas precisam ser removidas continuamente ou gradualmente da mistura de reação, para manter temperatura abaixo de 250°C, de preferência, abaixo de 230°C e, de modo especialmente preferido, abaixo de 220°C.

[0118] A mistura é, de preferência, resfriada para cerca de 220°C em um trocador de calor 740, antes da hidrogenólise 741 no reator de camada compactada 738. O reator dois 738 é, de preferência, um reator de camada compacta. O catalisador de cobre-cromo é eficiente no reator dois; mas, outros catalisadores de hidrogenação também podem ser usados, tal como o catalisador de níquel de Raney. A reação de hidrogenólise também é altamente exotérmica.

[0119] Embora altas conversões sejam possíveis tanto para a reação de desidratação como para a de hidrogenólise, um separador 745 é usado para purificar adicionalmente o produto 733.

[0120] De preferência, o efluente 730 do reator 1 e o efluente 739

do reator 2 são reciclados 742/743, junto com os overheads 747 do separador. Um soprador 744 é usado para superar quedas de pressão para a reciclagem. Se o overhead 747 do separador for um líquido, o mesmo é bombeado, em vez de comprimido. As correntes de material reciclado quente 742, 743 podem ter temperaturas de até 300°C e reduzir ou eliminar a necessidade de adição de calor auxiliar ao evaporador 726. Essa troca de calor e evaporação de contato direto é muito eficiente. Essas correntes de material reciclado servem para o fim de adição, de fornecer capacidade de calor adicional aos efluentes do reator 727/741, e essa capacidade de calor adicional minimiza aumentos de temperatura nos reatores. Minimizar aumentos de temperatura maximiza rendimentos de acetol e propilenoglicol.

[0121] Vapores reciclados 742/743/747 somam pressões parciais adicionais de acetol, água e propilenoglicol; combinados, os mesmos podem somar de 20 a 120 kPa(0,2 a 1,2 bar) de pressão parcial. A corrente de material reciclado 1042 tem a vantagem de fornecer calor ao evaporador 1026, mas tem a desvantagem de aumentar o tempo de permanência de acetol, o que pode degradar o acetol. A corrente de material reciclado tem vantagens associadas ao fornecimento de calor ao evaporador. A corrente de material reciclado 1047 pode ser enriquecida em hidrogênio como um material reciclado, o que é vantajoso para a reação, mas não é vantajoso para fornecer calor ao evaporador. A pressão total correspondente e nas operações nas unidades a jusante é de cerca de 30 a 150 kPa (0,3 a 1,5 bar). A pressão preferida é de cerca de 110 kPa(1,1 bar), de modo que cerca de 30 kPa(0,3 bar) é glicerol e hidrogênio de alimentação fresca, cerca de 40 kPa(0,4 bar) é hidrogênio reciclado e cerca de 40 kPa(0,4 bar) é vapor de água reciclado – trocadores de calor, de preferência, recuperam calor de produtos de reação quentes para dentro do evaporador e vapores reciclados, para o evaporador.

[0122] Devido à natureza exotérmica tanto das reações de desidratação como das de hidrogenólise, o controle de temperatura é muito importante. O meio preferido para controlar a temperatura é usar água reciclada e hidrogênio como um diluente, em combinação com trocadores de calor entre um primeiro e um segundo reator. Mais de dois reatores é opcional. Além disso, doses frias de propilenoglicol da corrente de produto 1046 podem ser usadas para manter temperaturas menores que 250°C ao longo do sistema.

[0123] A tabela 7 e a figura 8 mostram o impacto da temperatura e pressão sobre a relação de propilenoglicol para acetol no produto para uma reação, a um tempo de permanência ligeiramente mais longo do que necessário para reagir completamente todo o glicerol. A tabela 7 resume a relação de propilenoglicol para acetol, onde propilenoglicol foi usado como a alimentação (não glicerol no sistema). O fato de que propilenoglicol reage para formar acetol comprova completamente que essa reação é limitada em equilíbrio. O fato de que o dianteiro (glicerol como reagente) e traseiro (propilenoglicol é reagente) produzem, essencialmente, as mesmas relações de propilenoglicol, a temperaturas e pressões similares, indica que a reação de acetol para propilenoglicol está, predominantemente, limitada em equilíbrio, em vez de estar limitada em quantidade.

**Tabela 7.** Efeito de Temperatura e Pressão sobre a Formação de Propilenoglicol de Glicerol.\*

Temperatura do Reator [°C]	Pressão de Descarga [bar]	Acetol [% em peso]	PG [% em peso]	[Relação de Massa de PG: Acetol]	Temperatura do Reator [K]	1000 / Temperatura [K]	Log de [Relação de Massa de PG: Acetol]
220	1	26,00	50,84	1,96	493	2,03	0,29
220	1	18,58	47,29	2,55	493	2,03	0,41
238	1	20,29	27,31	1,35	511	1,96	0,13
241	1	24,45	27,73	1,13	514	1,94	0,05
240	1	29,70	31,35	1,06	513	1,95	0,02



Temperatura do Reator [°C]	Pressão de Descarga [bar]	Acetol [% em peso]	PG [% em peso]	[Relação de Massa de PG: Acetol]	Temperatura do Reator [K]	1000 / Temperatura [K]	Log de [Relação de Massa de PG: Acetol]
220	2	22,64	56,31	2,49	493	2,03	0,40
220	2	17,56	63,71	3,63	493	2,03	0,56
220	2	18,34	65,75	3,59	493	2,03	0,55
221	2	16,60	56,51	3,40	4,94	2,02	0,53
220	2	12,74	51,20	4,02	493	2,03	0,60
221	2	14,88	49,38	3,32	494	2,02	0,52
237	2	23,35	35,53	1,52	510	1,96	0,18
236	2	19,91	40,56	2,04	509	1,96	0,31
240	2	18,85	31,80	1,69	513	1,95	0,23
220	4	10,50	69,47	6,62	493	2,03	0,82
220	4	12,55	65,83	5,25	493	2,03	0,72
240	4	6,95	30,91	4,45	513	1,95	0,65
240	4	12,12	51,36	4,24	513	1,95	0,63

\*Para essas reações, a pressão total consiste, predominantemente, em hidrogênio, sendo que a relação molar de hidrogênio para alcoóis é de cerca de 13:1.

[0124] A figura 8 ilustra os dados da tabela 7 como dependência de pressão da reação de glicerol para propilenoglicol, a temperaturas de 220°C e 240°C.

**Tabela 8.** Efeito sobre a Temperatura e a Pressão sobre a Formação de Acetol de Propilenoglicol\*

Temperatura do Reator [°C]	Pressão de Descarga [bar]	Acetol [% em peso]	PG [% em peso]	[Relação de Massa de PG: Acetol]	Temperatura do Reator [K]	1000 / Temperatura [K]	Log de [Relação de Massa de PG: Acetol]
203	1	17,36	64,31	3,70	476,15	2,10	0,57
239	1	34,27	39,16	1,14	512,15	1,95	0,06
202	1	21,33	72,40	3,39	475,15	2,10	0,53
237	1	34,56	34,67	1,00	510,15	1,96	0,00
177	2	6,39	88,90	13,91	450,15	2,22	1,14
181	2	11,07	85,55	7,73	454,15	2,20	0,89
184	2	11,06	87,84	7,94	457,15	2,19	0,90

Temperatura do Reator [°C]	Pressão de Descarga [bar]	Acetol [% em peso]	PG [% em peso]	[Relação de Massa de PG: Acetol]	Temperatura do Reator [K]	1000 / Temperatura [K]	Log de [Relação de Massa de PG: Acetol]
181	2	11,6	87,06	7,51	454,15	2,20	0,88
182	2	11,03	89,24	8,09	455,15	2,20	0,91
183	2	10,15	92,22	9,09	456,15	2,19	0,96
207	2	15,58	75,00	4,81	480,15	2,08	0,68
220	2	18,19	63,25	3,48	493,15	2,03	0,54
216	2	17,25	61,20	3,55	489,15	2,04	0,55
237	2	35,1	36,08	1,03	510,15	1,96	0,01
240	2	23,61	43,64	1,85	513,15	1,95	0,27
242	2	21,77	36,54	1,68	515,15	1,94	0,22
204	4	10,35	80,10	7,74	477,15	2,10	0,89
239	4	21,91	58,34	2,66	512,15	1,95	0,43
197	4	5,8	94,01	16,21	470,15	2,13	1,21
242	4	11,29	34,45	3,05	515,15	1,94	0,48
242	4	20,96	52,45	2,50	515,15	1,94	0,40
241	4	9,15	41,56	4,55	514,15	1,94	0,66
240	4	13,02	59,51	4,57	513,15	1,95	0,66
240	4	13,63	55,59	4,08	513,15	1,95	0,61

\*Para essas reações, a pressão total consiste, predominantemente, em hidrogênio, sendo que a relação molar de hidrogênio para alcoóis é de cerca de 13:1.

[0125] Como a conversão de acetol para propilenoglicol está limitada em equilíbrio, os tempos de permanência que são mais longos do que leva para reagir o glicerol não são vantajosos na formação de mais propilenoglicol. Na verdade, a tempos de permanência mais longos, as concentrações de produto diminuem, à medida que o acetol e/ou propilenoglicol continuam a reagir para formar subprodutos indesejáveis. Tal como indicam os dados nas tabelas 7 e 8, pressões mais altas (0,4 mPa(4 bar) em vez de 0,1 mPa (1 bar)) e temperaturas mais baixas (220°C, em vez de 240°C) tendem a favorecer a formação de propilenoglicol. Essas tendências são totalmente coerentes com a natureza exotérmica da hidrogenação de acetol para formar propilenogli-

col e o fato de que essa reação resulta em uma redução nos mols totais no sistema (dois mols, em cada caso, de hidrogênio e acetol, reagem para formar um mol de propilenoglicol).

[0126] A tabela 9 resume os dados de conversão em um reator de 15 pés (427,20 centímetros), carregado com 760 e 1160 gramas de catalisador de cobre-cromo em péletes de 3 x 3 mm. As reações foram avaliadas com glicerol evaporado a 230°C. Pelo controle do vácuo na saída do coletor frio (condensador), a pressão do sistema pode ser operada a 68,58 cm (27 polegadas), 48,26 cm (19 polegadas) e 20,32 cm (8 polegadas) de mercúrio em vácuo (7,4, 34 e 71 kPa(0,074, 0,34 e 0,71 bar) de pressão absoluta). Esse aumento de pressão faz com que a pressão parcial e o excesso estequiométrico de hidrogênio aumente.

**Tabela 9.** Sumário dos desempenhos do reator de fase gasosa em reator de camada compactada "cobra" (tubo de aço flexível 15, 1,27 cm (0,5 polegada) de DI).

Dados	Condições	Amostra	Acetol (% em peso)	PG (% em peso)	Glicerina (% em peso)	Acetol+PG (% em peso)	Água (% em peso)	Desconhecido (% em peso)	Balanco de massa total (% em peso)	
G11	<b>Glicerina Direta para PG com Purgação de H2</b>									
10/22/2005	Carregamento de catalisador (tamanho 3*3 mm) 760 g									
Cobra	Purgação de hidrogênio									
	Temp. do reator: 240°C									
	Pressão: 27 em-Hg (vac)	1	55,13	13,91	10,88	69,04	16,4		96,32	
Aumento da corrente de H2	Pressão: 19 em-Hg (vac)	2	42,41	23,88	18,23	66,29	16,06		100,58	

Continuação...

G12	<b>Glicerina Direta para PG com Purgação de H2</b>									
10/24/2005	Carregamento de catalisador (tamanho 3*3 mm) 1160 g									
Cobra	Purgação de hidrogênio									
	Temp. do reator: 240°C									
	Pressão: 27 em-Hg (vac)	1	46,88	6,44	0	53,32	23,91	24,7	77,23	
Aumento da corrente de H2	Pressão: 19 em-Hg (vac)	2	40,44	17,19	0	57,63	22,3	16,6	79,93	
Aumento da corrente de H2	Pressão: 8 em-Hg (vac)	3	36,63	37,1	0	73,73	18,18	9,3	91,91	
G13	<b>Glicerina Direta para PG com Purgação de H2</b>									
10/26/2005	Carregamento de catalisador (tamanho 3*3 mm) 1160 g									
Cobra	Purgação de hidrogênio									

Continuação...

	Temp. do reator: 230°C									
Aumento da corrente de H2	Pressão: 27 em-Hg (vac)	1	58,56	5,58	0	64,14			64,14	exclu- indo água
Aumento da corrente de H2	Pressão: 19 em-Hg (vac)	2	44,94	25,07	0	70,01			70,01	exclu- indo água
	Pressão: 8 em-Hg (vac)	3	32,33	38,71	0	71,04			71,04	exclu- indo água
G14	<b>Glicerina Direta para PG com Purgação de H2</b>									
10/25/2005	Carregamento de catalisador (tamanho 3*3 mm) 1160 g									
Cobra										
	Purgação de hidrogênio									
	Temp. do reator: 220°C									
	Pressão: 27 em-Hg (vac)	n	n	n	n	n	n		n	

Continuação...

	Pressão: 19 em-Hg (vac)	1	44,58	29,9	0	74,48	19,71		94,19	
G15	<b>Glicerina Direta para PG com Purgação de H2</b>									
10/25/2005	Carregamento de catalisador (tamanho 3*3 mm) 1160 g									
Cobra										
	Purgação de hidrogênio									
	Temp. do reator: 210°C									
Aumento da corrente de H2	Pressão: 27 em-Hg (vac)	1	58,91	10,18	3,26	69,09			72,35	excluindo água
Aumento da corrente de H2	Pressão: 19 em-Hg (vac)	2	44,2	29,92	4,3	73,12	19,71		77,42	excluindo água
	Pressão: 8 em-Hg (vac)	3	32,56	41,33	8,39	73,89			82,28	excluindo água

Continuação...

G16	<b>Glicerina Direta para PG com Purgação de H2</b>									
10/26/2005	Carregamento de catalisador (tamanho 3*3 mm) 1160 g									
Cobra										
	Purgação de hidrogênio									
	Temp. do reator: 200°C									
Aumento da corrente de H2	Pressão: 27 em-Hg (vac)	1	53,13	3,53	2,11	59,66			61,77	excluindo água
Aumento da corrente de H2	Pressão: 19 em-Hg (vac)	2	38,42	31,13	3,78	69,55			73,33	excluindo água
	Pressão: 8 em-Hg (vac)	3	28,54	41,8	9,93	70,43			80,27	excluindo água



[0127] Tal como visto pelos dados G11 a G16, em cada caso o aumento na pressão de hidrogênio resultou em um fechamento melhor do balanço de massa (seletividade maia alta) e conversões mais altas de acetol para propilenoglicol. A 240°C, a seletividade para acetol/propilenoglicol estava mais baixa do que a 220°C – a essa temperatura mais alta, havia mais picos de "refugo" no GC, indicado que o produto foi perdido para subprodutos indesejáveis. A seletividade aumentou progressivamente, à medida que a temperatura foi baixada de 240°C (G12) para 230°C (G13), para 220°C (G14). A 210°C (G15) e 200°C (G16), a conversão de glicerina era menos do que 100%. A temperatura ótima está próxima a 220°C.

[0128] A operação preferida do evaporador é a uma temperatura próxima a 230°C, e o contato de glicerina com gases é tal que a glicerina atinge uma pressão parcial de cerca de 15 kPa(0,15 bar). Uma adição estequiométrica preferida de alimentação de hidrogênio 1036 adicionará uma pressão parcial adicional de cerca de 15 kPa(0,15 bar) ou mais de hidrogênio.

[0129] É possível operar um sistema de dois reatores, de modo que acetol é formado, predominantemente, no primeiro reator e acetol é convertido, predominantemente, em propilenoglicol no segundo reator. O primeiro reator poderia ser um reator de destilação reativa operado a pressões mais baixas ou poderia ser um reator de camada compacta operado a pressões mais baixas. Existe pouca vantagem em usar pressões mais altas no primeiro reator se o objetivo for formar acetol; o acetol é produzido, de preferência, de um processo operado a uma pressão menor que 0,5 mPa(5 bar). Pressões mais altas são preferidas para a hidrogenação de acetol para propilenoglicol; para essa reação, a pressão preferida é maior do que 2,5 mPa(25 bar) e acetol pode estar presente como uma fase líquida a essas pressões elevadas. Quando líquidos estão presentes, são preferidas pressões

mais altas, de pelo menos 0,1 até 50 mPa(1 bar até 500 bar) ou mais altas. Se acetol líquido estiver presente no reator, o reator é, de preferência, um reator de carga de pasta fluida, reator de camada de gotejamento e reator de saquinho de chá. A temperatura para a hidrogenação é, de preferência, menor que 220°C. Um reator de camada compacta de fase gasosa também pode ser usado para a conversão de acetol para propilenoglicol.

[0130] A vantagem de usar um reator quando acetol é um líquido, para converter acetol em propilenoglicol, é que o produto líquido pode se removido seletivamente (em vez de hidrogênio) do ambiente da reação. Isso pode reduzir custos de separação e os custos de reciclar hidrogênio. Uma vantagem adicional é que as pressões altas e temperaturas mais baixas (menos de 220°C) podem superar, substancialmente, as limitações de equilíbrio da hidrogenação de acetol para propilenoglicol. A vantagem de usar um reator de camada compacta de fase gasosa é que são necessárias pressões mais baixas. Uma vantagem adicional de usar um reator de camada compacta de fase gasosa é que a formação de subprodutos tende a ser promovida nas fases líquidas – especialmente a formação de alcatrão.

[0131] Como alternativa ao sistema de dois reatores, é possível formar propilenoglicol em um único reator, operando esse reator com hidrogênio suficiente presente. As tabelas 7 e 8 ilustram como 100 a 400 kPa(1 a 4 bar) de pressão de hidrogênio são suficientes para alta seletividade. Os dados claramente podem ser extrapolados para a formação favorável de acetol a pressões de hidrogênio mais baixas (correspondentes a pressões parciais mais baixas de hidrogênio) e para a formação de propilenoglicol a pressões mais altas (correspondentes a pressões parciais altas de hidrogênio).

[0132] Alternativamente, é possível usar um sistema de dois reatores, onde o primeiro reator é operado para promover a conversão de

glicerol, predominantemente, em propilenoglicol e o segundo reator é operado a temperaturas mais baixas, que criam um equilíbrio favorável para a conversão adicional de acetol em propilenoglicol. Aqui, o primeiro reator tem, de preferência, temperaturas de reação maiores que 200°C e o segundo reator tem, de preferência, temperaturas menores que 220°C. De preferência, a concentração de glicerol que entrada no segundo reator é menor que a concentração de glicerol, que entra na primeira etapa de reação. De modo particularmente preferido, a primeira etapa de reação tem temperaturas de reação maiores que 210°C e a segunda etapa de reação tem temperaturas menores que 210°C.

[0133] Para reações de fase gasosa, operadas a pressões moderadas (menos de 2,5 mPa(25 bar)), é importante evitar a formação de líquidos. Líquidos apresentam quantidades maiores de formação de subprodutos. A uma pressão dada, há uma temperatura mínima, abaixo da qual se formam líquidos. A temperatura é uma função da composição. O componente menos volátil é glicerol e, desse modo, concentrações de glicerol mais altas precisam ser operadas a temperaturas mais altas, portanto, em um sistema de dois reatores, o primeiro reator é operado a uma temperatura mais alta, porque o primeiro reator tem a concentração de glicerol mais alta.

[0134] A pressão parcial de glicerol é o parâmetro-chave a ser seguido e controlado, para evitar a formação de líquidos no reator de camada compacta de fase gasosa. A pressão parcial de glicerol precisa ser mantida abaixo da pressão parcial do ponto de condensação de glicerol. A pressão parcial do ponto de condensação de glicerol é definida como a pressão parcial de glicerol, abaixo da qual o glicerol não forma condensação e ao qual é formada uma condensação que contém glicerol - essa definição significa que as relações livres de glicerol de todos os outros componentes no sistema permanecem constantes e que a temperatura é constante, quando a pressão parcial de glicerol

é aumentada, até ser formada uma condensação. Definida desse modo, a pressão parcial do ponto de condensação do glicerol é uma propriedade de estado que é uma função de temperatura e da concentração livre de glicerol de outros componentes no gás.

[0135] Os processos preferidos dessa modalidade têm uma pressão parcial de glicerol menor do que a 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. De modo particularmente preferido, a pressão parcial de glicerol é maior do que a metade da pressão parcial do ponto de condensação na mistura de reação. A temperatura de reação é, de preferência, abaixo de 230°C, porque a temperaturas mais altas é favorecida a formação de subprodutos. Quando a temperatura fica baixa demais (tal como 180°C), a pressão do ponto de condensação do glicerol torna-se tão baixa que o rendimento do reator pode ficar baixo demais para ser economicamente viável. Também, a temperaturas baixas, a desidratação de glicerol fica mais lenta, levando, ainda, a tamanhos de reator maiores.

[0136] A pressão parcial de glicerol é aproximadamente a fração molar de glicerol na fase gasosa vezes a pressão total. Além disso, para glicerol relativamente puro em um gás que entra no reator, a condensação formada à pressão parcial do ponto de condensação de glicerol é glicerol relativamente puro. Portanto, no ponto de condensação, em uma boa aproximação,  $y^{\text{Dew}}_{\text{Glyc}}P = P^{\text{Sat}}_{\text{Glyc}}$ , em que  $y^{\text{Dew}}_{\text{Glyc}}$  é fração molar do ponto de condensação de glicerol na fase gasosa,  $P$  é a pressão total e  $P^{\text{Sat}}_{\text{Glyc}}$  é a pressão de saturação de glicerol puro, à temperatura do sistema. A fração molar do ponto de condensação de glicerol é a máxima que pode ser mantida na fase gasosa. A tabela 10 resume frações molares do ponto de condensação a 0,1, 1 e 10 mPa(1, 10 e 100 bar) de pressão total.

**Tabela 10.** Frações molares máximas de glicerol no sistema, à temperatura indicada, acima da qual se formam líquidos no sistema.

T (°C)	Pressão de Vapor de Glicerol (bar)	$y_{\text{Glyc}}$ Máximo (Ponto de Condensação) @ 0,1 mPa (1 bar)	$y_{\text{Glyc}}$ Máximo (Ponto de Condensação) @ 1 mPa (10 bar)	$y_{\text{Glyc}}$ Máximo (Ponto de Condensação) @ 10 mPa (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

[0137] Se a alimentação de reator de um reator de fase gasosa consistir predominantemente em hidrogênio e glicerol, a pressões mais altas e temperaturas mais baixas, quantidades extremamente grandes de hidrogênio precisam ser removidas do produto. Para que esse hidrogênio não seja perdido, ele precisa ser reciclado. Essa reciclagem pode ser muito dispendiosa. Frações molares razoavelmente maiores a temperaturas elevadas são problemáticas, porque subprodutos formam-se rapidamente a temperaturas maiores do que cerca de 230°C. Uma análise do sistema revela as condições preferidas para reação de glicerol de fase gasosa. Uma otimização equilibra temperatura alta contra baixa, para obter altas quantidades de reação (temperaturas elevadas) sem formação alta de subprodutos (temperatura baixa). A otimização também equilibra um equilíbrio mais favorável e formação de subprodutos reduzida (pressão elevada), mantendo concentrações razoavelmente altas de glicerol na alimentação (pressão baixa). Para a reação de fase gasosa, as condições ótimas para a conversão de glicerol, sem formação de subprodutos, tendem ser de 210 a 230°C e 0,2 a 1 mPa(2 a 10 bar).

[0138] É possível operar reatores de fase gasosa a concentrações muito baixas de glicerol, com o restante, predominantemente, de hidrogênio; mas, uma desvantagem desse método é que o hidrogênio carrega o glicerol rapidamente através do reator de camada compacta, levando a uma produtividade baixa do catalisador e altos custos de catali-

sador. A figura 9 e a tabela 11 resumem o impacto da relação molar de hidrogênio para glicerol sobre a produtividade do catalisador (medida em gramas de propilenoglicol produzidos por hora por grama de catalisador no reator de camada compactada). A produtividade máxima do catalisador está a uma fração molar de glicerol logo abaixo da fração molar de ponto de condensação de glicerol. As concentrações preferidas indicadas previamente de glicerol, expressas em termos de pressão parcial, especificam indiretamente as relações molares preferidas – a especificação de pressão parcial é independente da pressão total do sistema. Todos os dados são de 0,1 a 0,4 mPa(1 a 4 bar) de pressão total, com a maioria dos dados a uma pressão de 0,2 mPa(2 bar).

**Tabela 11.** Efeito da relação molar de H<sub>2</sub>:glicerol sobre a produtividade do catalisador para a reação de glicerol para propilenoglicol

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

[0139] É possível operar a reação de fase gasosa a pressões

elevadas com alta seletividade, assegurando-se que a pressão parcial de glicerol não excede a pressão parcial do ponto de condensação do glicerol. A vantagem desse método é usar pressões de hidrogênio altas para deslocar o equilíbrio do acetol para o propilenoglicol e, possivelmente, reduzir a necessidade de algumas operações da unidade de purificação de produto e, possivelmente, eliminar a necessidade de reciclar acetol. Aqui, um processo para converter glicerol para um produto, à alta seletividade, em propilenoglicol, e à baixa seletividade, em etilenoglicol inclui, de preferência, uma reação por: por uma mistura de reação de fase gasosa, que não contém líquido e contém uma pressão parcial de glicerol entre 1 e 50 kPa(0,01 e 0,5 bar) de glicerol e uma pressão total entre 2,5 e 50 mPa(25 e 500 bar), com catalisador heterogêneo, a uma temperatura entre 150°C e 280°C, por um intervalo de tempo de reação entre 0,01 a 60 segundos. O catalisador sólido contém, de preferência, um elemento dos subgrupos do Grupo I, Grupo VI e/ou Grupo VIII da Tabela Periódica. De preferência, a pressão parcial de glicerol é menor do que a 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. De modo particularmente preferido, o processo da reivindicação 72, onde a pressão parcial de glicerol é maior do que a metade da pressão parcial do ponto de condensação na mistura de reação.

[0140] Um reator de fase gasosa pode ser usado para produzir acetol, onde pressões além de 0,1 mPa(1 bar) apresentam pouca vantagem – pressões abaixo de 0,1 mPa(um bar) podem apresentar um risco se ar vazar para dentro do sistema. Aqui, um processo para converter glicerol em um produto, à alta seletividade, em uma mistura de acetol e propilenoglicol e, à baixa seletividade, em etilenoglicol, inclui, de preferência, uma reação que compreende: por

uma mistura de reação de fase gasosa, que não contém líquido e contém uma pressão parcial de glicerol entre 1 e 50 kPa(0,01 e 0,5 bar) de glicerol e uma pressão parcial de hidrogênio entre 1 e 500 kPa(0,01 e 5 bar) de hidrogênio, com um catalisador heterogêneo, a uma temperatura entre 150°C e 280°C, por um intervalo de tempo de reação entre 0,01 a 60 segundos. O catalisador sólido contém, de preferência, um elemento dos subgrupos do Grupo I, Grupo VI e/ou Grupo VIII da Tabela Periódica. De preferência, a pressão parcial de glicerol é menor do que a 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. De modo particularmente preferido, o processo da reivindicação 72, onde a pressão parcial de glicerol é maior do que a metade da pressão parcial do ponto de condensação na mistura de reação. A pequena quantidade de hidrogênio no sistema reduz a formação de subprodutos.

[0141] A 220°C e 0,1 a 0,2 mPa(1 a 2 bar) de pressão, a carga especialmente preferida de catalisador no reator é de cerca de 4 gramas de catalisador por grama de propilenoglicol produzido por hora (uma relação de 4:1). Relações de 1:0,4 a 1:0,05 são preferidas. Cargas de catalisador mais altas às pressões parciais de glicerol indicadas previamente podem levar à perda excessiva de produto para subprodutos.

#### **Uso de Neutralização Básica em Processos de Acabamento**

[0142] Subprodutos de reação da reação de fase gasosa incluem múltiplos ésteres de propilenoglicol e etilenoglicol. Etilenoglicol às vezes é observado em concentrações de menos de 2%. Um método para purificar os produtos de reação é converter os ésteres de volta para propilenoglicol e etilenoglicol (junto com o ácido correspondente), usando uma base (a reação é eficiente à temperatura ambiente, bem



como a temperaturas mais altas que a temperatura ambiente). Depois dessa reação de hidrólise, os glicóis podem ser evaporados/destilados do sal formado da reação da base com o ácido do éster. Os glicóis podem ser purificados por destilação.

[0143] Aqui, o processo de purificação do produto preferido inclui as etapas de: adicionar uma base ao referido produto de propilenoglicol para obter um pH acima de 8,0 e destilar o propilenoglicol do produto com um pH acima de 8,0. A base é selecionada, de preferência, do grupo que consiste em hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e óxido de cálcio.

### **Configuração do Reator de Camada Compacta**

[0144] O controle de temperatura é muito importante para maximizar a seletividade da reação para acetol e/ou propilenoglicol. Reatores e métodos conhecidos na técnica podem ser usados eficientemente, incluindo, mas não limitados a reatores de camada fluidificada e reatores de camada compacta. O reator preferido é um reator novo, para uso com reações altamente exotérmicas, que consiste em um invólucro externo que contém tubos em U, com uma orientação tal que a extremidade do U dos tubos em U está voltada para cima, o referido invólucro tendo uma cabeça superior removível, onde o catalisador é carregado por cima entre o invólucro e os tubos, por remoção da cabeça superior. Um material de enchimento inerte pode ser colocado na parte mais inferior do espaço entre o invólucro e os tubos em U, a uma profundidade entre 5,08 cm (2 polegadas) e 60,96 cm (24 polegadas) .

[0145] A recomendação de configuração é usar um dimensionamento e carga de reator de 1,81 kg (4 lb) de catalisador para cada lb/h de produção de PG. Espera-se que pelo menos 907,18 kg (2000 lbs) de propilenoglicol (PG) devem ser produzidos por quilo (libra) de catalisador. A tabela 12 resume as cargas de catalisador com base na capacidade esperada.

**Tabela 12.** Resumo das recomendações de carga do catalisador

<b>Base</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Comentário</b>
60 M lbm PG/a	30.000 lb cat	Carga total {0,25 lg PG/[lg cat x h]}
100 M lb PG/a	50.000 lb cat	Carga total
"	25.000 lg/reator	Carga inicial por reator, 75% cheio
"	33.000 lb/reator	Carga por reator, 100% cheio
Capacidade de recuo	100.000 lb cat	Carga de catalisador se todos os 3 reatores estiverem cheios

[0146] Uma carga de catalisador total inicial de 13.607,00 kg (30.000 lb) (presumindo 0,25 lb PG/[lb cat x h]) (4 lb de catalisador por lb/h de produção de PG) pode ser apropriada se a capacidade inicial estiver dirigida para 60 milhões lb por ano.

[0147] Uma configuração usa três reatores dispostos para operar em série, com cada reator capaz de conter 14.968 kg (33.000 lb) de catalisador quando cheio e com o propósito de operar apenas dois em série, a cada vez. Inicialmente, cada reator estaria 75% cheio e o catalisador seria adicionado quando a carga inicial ficar desativada – o catalisador é adicionado até o reator estar cheio de catalisador. Quando a atividade do catalisador está baixa demais para atender a capacidade de produção, o primeiro reator na série é tirado de operação e o reator de reserva é colocado como o segundo reator em série, com uma carga inicial de catalisador de 50-75%. Material inerte deve ser usado no primeiro reator para a partida inicial. Depois dessa partida, nenhum material inerte deve ser necessário em qualquer um dos reatores, porque o catalisador é suficientemente desativado no segundo reator, no momento em que for colocado como primeiro na série. Isso, com a exceção de que enchimento inerte sempre deve ser colocado no fundo, a 15,24 cm (6 polegadas) do reator, pois é nesse local que podem ocorrer pontos mortos em relação à corrente.

[0148] A recomendação de configuração para os reatores é para o uso de reatores de troca de calor de tubo-e-invólucro, que tem peças

internas de tubos em U. Os reatores devem ser configurados com a extremidade do U do tubo para cima e uma cabeça em flange/removível nesse lado ascendente do tubo em U. Catalisador deve ser carregado de cima, tomando precauções para garantir que o nível de catalisador é uniforme sobre todos os espaços entre os tubos em U. Mais catalisador pode ser adicionado ao reator (adicionado à parte superior da camada de catalisador) à medida que a reação continua. Uma corrente ascendente é recomendada. O material de enchimento está no lado do invólucro (não no lado do tubo).

[0149] A carga de catalisador desejada para obter uma capacidade final de 100 milhões de lb/a de produção de PG está resumida na tabela 13 e pode ser atendida com 3, 6 ou 9 reatores, nos tamanhos e configurações indicados.

**Tabela 13.** Sumário de opções de configuração de reator para atender a capacidade de catalisador. São presumidos tubos de 1/4 de polegada, com distância de parede-para-parede de 2,54 centímetros (1 polegada) em configuração triangular.

# Reatores	Comprimento do invólucro [ft]	Diâmetro do invólucro [ft]	Descrição
3	12'	7,5	3 em série
3	16'	6,5	3 em série
6	12'	5,3	Dois conjuntos de 3 em série
6	16'	4,6	Dois conjuntos de 3 em série
9	12'	4,3	Três conjuntos de 3 em série
9	16'	3,8	Três conjuntos de 3 em série

[0150] Usando essas especificações para reatores e uma configuração destinada a usar 2 de 3 reatores em séries, a relação de produtividade da configuração é de 0,25 [lb cat-h], mas, o sistema é capaz de produzir no "pior caso" relações de 0,125 [lb PG/lb cat – h]. Esse deve ser um fator amplo de segurança para garantir a capacidade da configuração.

### **Dimensionamento do reator**

[0151] A densidade do catalisador é de 111 lb/ft<sup>3</sup> (existe algum erro, devido à natureza não seca dos catalisadores, todas as massas presumem que líquidos livres foram removidos, mas as superfícies do catalisador estão úmidas). Isso se traduz em 33.300 lb/111 lb/ft<sup>3</sup> ou 8,4951 m<sup>3</sup> (300 pés cúbicos) de volume vazio por reator. Na configuração de trocador de calor de tubo-e-invólucro, com tubos e 3/4" DE em um distanciamento triangular de 1" (parede-a-parede), estima-se que o volume vazio seja de 83%. Presumindo uma ligeira ineficiência de enchimento, é garantido um valor de 75% de volume vazio (volume de invólucro disponível para enchimento, não ocupado por tubos). Desse modo, o volume do invólucro (não incluindo cabeças) deve ser de (400 pés cúbicos) 11,3267 m<sup>3</sup>.

[0152] Uma área de 11.326,74 litros (400 pés cúbicos) divididos por 3,66 m(12 pés) de comprimento (comprimento do trocador de calor) leva a áreas de secção transversal vazias de 3,09 m<sup>2</sup>(33,3 ft<sup>2</sup>) (400/12) ou áreas de secção transversal do invólucro (75% de volume vazio) de 4,2 m<sup>2</sup> (44,4 ft<sup>2</sup>). Isso leva a um invólucro de 2,15 m(7,5 pés) de DI. A área em polegadas é de 4,12 m<sup>2</sup>(6.400 in<sup>2</sup>). Sob a presunção de um tubo para cada 8,58 cm<sup>2</sup>(1,33 in<sup>2</sup>), cada trocador de calor teria 4828 tubos com 3/4" de DE (ou 2414 tubos em U). Resultados desses cálculos estão resumidos na tabela 12.

### **Dados sobre carga de catalisador**

[0153] A figura 10 mostra resultados de um reator, tal como modelado pelo software COBRA. Para o reator de tubos múltiplos, a produtividade do catalisador é de aproximadamente 625 gramas de PG/h divididos por 3,6 kg de catalisador (ou 0,174 [lb PG/lb cat-h]). Comparando os desempenhos do reator COBRA com um reator de tubos múltiplos, conclui-se que o desempenho no reator de tubos múltiplos corrente está 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 essas razões, a carga de catalisador recomendada é de 0,25 [lb PG/lb cat-h] (4 lb de catalisador por 1 [lb-h] de produção de PG), em vez de 0,174 [lb PG/lb cat-h].

[0154] A massa da carga de catalisador é calculada tomando a quantidade de produção de uma hora de PG e multiplicando esse número vezes 4 h. As horas de operação em um ano são presumidas em  $360 \times 24 = 8.640$  horas/a ou uma capacidade da instalação de 11.574 lb/h. Isso leva a uma carga de catalisador de 4.300 lb [1950 kg] para uma unidade de 100 milhões de lb/a ( $11.574 \times 4$ ).

[0155] Um tipo de configuração para os três reatores é com cada reator capaz de conter (33.000 lb) de catalisador, quando cheio. O propósito é operar apenas dois reatores em série, a cada vez. Inicialmente, cada reator está 75%cheio e catalisador é adicionado quando a carga inicial fica desativada. A tabela 13 resume seis maneiras diferentes para obter essa capacidade.

### **Comentários sobre carga no lado do invólucro**

[0156] Uma carga do reator no lado do invólucro é possível, porque acesso do alto (lado do U) permite uma carga fácil do catalisador no reator, permite enchimento inerte, a ser colocado estrategicamente no reator. Tal como mostrado na figura 11A, um reator com lado de invólucro 1100 tem uma abertura de alimentação ou entrada 1102, que dentro dos limites do reator 1100 está em comunicação de fluido com a abertura de saída ou descarga 1104. O reator 1100 é usado para realizar as reações descritas acima. Tal como mostrado na figura 11B, o reator 1100 tem um invólucro externo 1105, que pode estar preenchido com um ou mais tubos em U 1106 para uso como trocadores de calor dentro de uma camisa 1108. Uma parte superior 1110 (vide figura 11A) pode ser removida, para permitir acesso superior à camisa e ao núcleo interno do reator. Tal como mostrado na figura 11 C, o nú-

cleo interno 1112 pode ser enchido com material, incluindo uma camada com enchimento inerte 1114 abaixo de um catalisador 1116, tal como descrito acima. As vantagens dessa configuração sobre uma carga no lado do tubo são as seguintes:

- é obtida uma redução de 5X no tamanho do reator.
- Problemas potenciais de desvio e desenvolvimento de pontos quentes, que podem ocorrer com reatores de tubo são praticamente eliminados.
- A queda de pressão é consideravelmente menor.
- O enchimento do catalisador nos tubos é consideravelmente mais fácil. Basicamente, 2-6 são carregados com catalisador contra 50.000 tubos (volume de 5 X).

#### **Exemplo 4 – Validação do Reator em Escala-Piloto**

[0157] A validação do reator em escala-piloto do método de "lado do invólucro" para enchimento do catalisador foi bem-sucedida e considerado como totalmente passível de ser reproduzido em escala. Esse reator-piloto tinha um DI de 2", com 3 tubos de 0,5" de DE, nos quais óleo foi circulado para refrigerar o reator. Diversos aspectos validados na operação de produção-piloto incluíram o seguinte:

- as temperaturas podem ser controladas (foram usados 25% de carga inerte, pode ou não ser necessário), com distâncias de até 2,54 cm(1 polegada) da parede do tubo para as partículas de catalisador mais afastadas. As conversões foram boas e os perfis de produto coerentes com operações prévias.
- O sistema pode operar com quedas de pressão adequadamente baixas.

[0158] Um problema que se apresentou foi que alguns (~5%) vapores de glicerol estavam se desviando dos catalisadores e estavam na corrente de produto em condições que previamente apresentaram menos de 0,2% de glicerol no produto. Acreditou-se que o desvio de-

veu-se à baixa profundidade do enchimento da camada de reator – um enchimento de 1,14 m(3,75 pés) de catalisador (1,53 m (5 pés) de catalisador mais material inerte), em comparação com 4,88 ou 7,32 m(16 ou 24 pés) de catalisador (comprimento axial do enchimento) nos reatores cobra. Em uma unidade comercial, a profundidade pode ser de 5,49 a 7,32 m(18 a 24 pés) e, desse modo, essa questão de desvio deve ser resolvida.

[0159] A figura 12 mostra um corte transversal axial e radial do reator-piloto 1200. A transferência de calor nesse reator é sobre as mesmas dimensões como a troca de calor nos reatores especificados acima. O reator 1200 é totalmente passível de ser reproduzido em escala, simplesmente aumentando o diâmetro do invólucro, enquanto os espaçamentos dos tubos de troca de calor circulante enchidos com óleo 1204, 1206, 1208 são mantidos iguais. A superfície do invólucro 1210 foi isolada contra perda de calor. A entrada de alimentação 1212 do reator e a saída de alimentação do reator 1214 estão em comunicação de fluido através de uma câmara 1214 enchida com catalisador.

[0160] Os seguintes três reatores-piloto foram demonstrados no laboratório, com os dois primeiros com cargas de tubo e o último com uma carga de invólucro:

- piloto de 16' usando tubo com 3/4" de DE: carga de 1500 g de catalisador;
- piloto de 10' usando tubo com 1,0" de DE: carga de 2280 g de catalisador.
- piloto de 5' usando invólucro com 2,0" de DE e 3 tubos: carga de 3600 g de catalisador.

[0161] Mesmo à escala-piloto, a carga no lado do invólucro foi muito mais fácil de ser realizada e o reator teve uma queda de pressão muito mais baixa.

**Tabela 14.** Resultados da Escala-Piloto

Razão da vazão de corrente de glicerol (L/h)	Reator de invólucro de tubos #1 (3/4" de DE; 16 pés de comprimento)		Reator de invólucro de tubos #2 (1" de DE; 3,05 m(10 pés) de comprimento)		Reator refrigerado de tubos (2" de DI; 1,53 m(5 pés) de comprimento)	
	Cor	Glicerol não convertido (%)	Cor	Glicerol não convertido (%)	Cor	Glicerol não convertido (%)
0,3	Transparente	0	-	-	-	-
0,5	transparente	0	-	-	-	-
0,75	transparente	0	transparente	0	transparente	
0,8	muito levemente amarelo	1	transparente	0	(não incluído)	~3
1	amarelo-claro	5	muito levemente amarelo	(não incluído)	transparente	~8
1,3	amarelo	8	amarelo-claro	(não incluído)	transparente	~14

[0162] Uma queda de pressão preferida da saída do compressor para a entrada do compressor é de 101,3 kPa(14,7 psi). Isso comprova a capacidade de operar à queda de pressão baixa necessária.

[0163] Na unidade-piloto, cerca de 34,5 kPa(5 psi) de queda de pressão estão sobre o evaporador, cerca de 3,45 kPa(0,5 psi) de queda de pressão estão sobre os 1,53 m (5 pés) do enchimento do reator, e cerca de 13,8 kPa(2 psi) de queda de pressão estão sobre os dispositivos de entrada/saída do condensador. Aumentar a profundidade de camada para 20' deve resultar em 13,8 kPa(2 psi). Uma duplicação de velocidade espacial através do enchimento deve aumentar a queda de pressão para 27,58 kPa(4 psi). Uma queda de pressão de 27,58 kPa(4 psi) através do enchimento é coerente com a operação comercial do reator visada.

[0164] A queda de pressão de 34,5 kPa(5 psi) no evaporador é



coerente com um "longo" caminho de deslocamento de pelo menos 30,48 m(100 pés) de tubos do evaporador. A queda de pressão do evaporador selecionada para o sistema comercial é de 20,7 kPa(3 psi). A queda de pressão selecionada para todos os outros aspectos (condensador, recipientes de queima ("flash") e dispositivos de entrada) é de 20,7 kPa(3 psi).

### **Composição do Produto Anticongelação de Glicerol da Unidade de Biodiesel**

[0165] Biodiesel é um tipo de produto que pode ser produzido de uma refinaria de glicerina de ácido graxo. Depois de uma reação de metanólise de biodiesel convencional, o catalisador de metoxilação é, de preferência, removido por filtração de um sistema de reação de pasta fluida. Outros métodos, tal 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 intermitente como contínua. Métodos conhecidos na técnica podem ser usados para converter os procedimentos de processo intermitente (descritos no presente) em procedimentos de processo de fluxo. A hidrogenação de glicerol é realizada para preparar um subproduto de glicerol, que contém, de preferência, em uma base livre de água, de 0,5% a 60% de glicerol, e 20% a 85% de propilenoglicol. De modo particularmente preferido, o subproduto de glicerol contém em uma base livre de água de 10% a 35% de glicerol, e 40% a 75% de propilenoglicol. Também, como o agente anticongelação preferido desta invenção é preparado do subproduto de glicerol natural bruto da alcoólise de álcool C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>-alquílico de um glicerídeo, o produto particularmente preferido também contém 0,2% a 10% de álcool C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>-alquílico e 0 a 5% de sal do catalisador de alcoólise neutralizado (de modo particularmente preferido, 0,2 a 5% de sal).

[0166] As reações de conversão de glicerol foram observadas para

formar um subproduto de resíduo. Quando esse resíduo é solúvel no produto anticongelação, a aplicação preferida é adicionar o mesmo ao produto anticongelação. O agente anticongelação pode conter 1% a 15% desse subproduto de resíduo.

[0167] Embora os produtos anticongelação dessa invenção sejam normalmente designados como agentes anticongelação, essas mesmas misturas ou variações dos mesmos podem ser usadas como fluidos de descongelamento e fluidos antiformação de gelo.

[0168] Quando a reação é executada sem hidrogênio, forma-se acetol. Essa mistura pode depois reagir subsequentemente (ou em paralelo) em um reator de vazão de corrente de camada compacta, na presença de hidrogênio a ser convertido em propilenoglicol. Esse processo tem a vantagem de que o reator maior não contém hidrogênio pressurizado.

[0169] Os processos e procedimentos descritos nesse texto são aplicáveis, em geral, a glicerol refinado, bem como a glicerol bruto.

[0170] O catalisador usado para a maioria dos desenvolvimentos de processo foi um catalisador em pó da Sud-Chemie, com uma área superficial de 30 m<sup>2</sup>/g, 45% de CuO, 47% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% de MnO<sub>2</sub> e 2,7% de BaO. Também foi usado um catalisador em comprimido da Sud-Chemie, com 49% de CuO, 35% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% de SiO<sub>2</sub> e 6% de BaO. Também foi usado um catalisador em pó da Sud-Chemie a 54% de CuO e 45%.

## **Exemplo 5**

### **Processamento do Subproduto de Biodiesel**

[0171] Glicerol bruto obtido como um subproduto da indústria de biodiesel foi usado em vez de um glicerol refinado. Biodiesel é produzido usando alcoólise de gorduras e óleos biorrenováveis. A composição da matéria-prima 104 usada nesse exemplo tinha uma composição aproximada tal como se segue: glicerol (57%), álcool metílico

(23%) e outros materiais (sabões, sais residuais, água) (20%). A matéria-prima acima foi reagida na presença de hidrogênio e catalisador, para formar uma mistura contendo propilenoglicol. A reação continuou usando 10 gramas da matéria-prima bruta, 5% em peso de catalisador e uma sobrepessão de hidrogênio de 1400 kPa. A tabela 15 abaixo apresenta composições depois de reagir em um reator fechado (completado com hidrogênio) por 24 horas, a uma temperatura de 200°C. O catalisador de cobre-cromo usado nesse exemplo foi reduzido na presença de hidrogênio, a uma temperatura de 300°C por 4 horas, antes da reação.

**Tabela 15.** Sumário das atuações do catalisador, com base em 10 gramas de glicerol bruto.

	Carga inicial (g)	Carga a melhor possível (g)	Final (g)	Produto
Glicerol bruto	5,7	0	0,8	
Acetol	0	0	0	
Propilenoglicol	0	4,6	3,1	
água	1	2,1	2,6	

### **Separação Reativa para Preparar Acetol e outros Alcoóis**

[0172] Como alternativa à reação para formar propilenoglicol pelo uso do equipamento de processo 100 mostrado na figura 1, a figura 13 mostra uma versão modificada do equipamento de processo que foi descrito previamente. O equipamento de processo 1300 é útil para formar acetol ou outros alcoóis com pontos de ebulição de menos de cerca de 200°C. Desidratação é o método de reação preferido, mas reações de craqueamento podem ser usadas com matérias-primas que contêm açúcares ou polissacarídeos com números de carbono maiores de 3.

[0173] Em geral, o equipamento de processo 1300 é usado para converter um açúcar ou polissacarídeo com três carbonos ou mais em um produto de desidratação de álcool com um ponto de ebulição menor do que cerca de 200°C. A título de exemplo, uma matéria-prima

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 de reação é aquecida para uma temperatura que varia de 170°C a 270°C sobre um intervalo de tempo de reação que varia de 0,5 a 24 horas, a uma pressão que varia de 0,02 a 2,5 mPa(0,2 a 25 bar).

[0174] Um método para converter glicerol em acetol é em uma reação de pasta fluida semi-intermitente, na qual o glicerol é adicionado continuamente e acetol é removido como vapor. Nesse método, o tempo de permanência pode ser de menos de 0,5 hora, dependendo da carga de catalisador. Também, pressões tão baixas quanto 2 kPa(0,02 bar) extraem, com sucesso, o acetol como um vapor, que pode depois ser condensado para formar um produto líquido.

[0175] As condições de reação preferidas para conversão de glicerol para formar acetol incluem uma temperatura que varia de 170°C a 270°C, e, de modo particularmente preferido, de 180°C a 240°C. O tempo de reação preferido existe dentro de um âmbito de 0,5 a 24 horas. Catalisadores heterogêneos, que são conhecidos como eficientes para desidratação, podem ser usados, tais como níquel, cobre, zinco, cobre-cromo, alumina e outros conhecidos na técnica. A pressão de reação preferida existe dentro de um âmbito de 0,02 a 2,5 mPa(0,2 a 25 bar) e, de modo particularmente preferido, de 0,05 a 0,3 mPa(0,5 a 3 bar). A matéria-prima pode conter de 0% a 50% e, de modo particularmente preferido, 0 a 15% em peso de água.

[0176] Por esses meios, glicerol pode ser desidratado para acetol. A formação seletiva de acetol está documentada para o catalisador de como de cobre pelos exemplos 5 a 7 abaixo. As mesmas condições de reação com catalisadores diferentes são eficientes para formar outros produtos de álcool, sendo que os produtos têm menos grupos funcionais de álcool do que os reagentes. A isolamento fracionada de interme-

diários através de destilação reativa é particularmente eficiente para aumentar os rendimentos e as modalidades incluem processos para produzir uma variedade de produtos, incluindo, mas não limitados a 1,3-propanodiol e acroleína.

[0177] A figura 13 mostra equipamento de processo 1300 para a conversão seletiva de glicol em acetol. Na figura 13, numeração idêntica é usada para os mesmos componentes, que foram descritos previamente com respeito à fig. 1. O reator-separador 102, tal como mostrado na figura 13, funciona como um reator de desidratação. A matéria-prima poli-hídrica 104 e o catalisador 124 entram no reator-separador 102 para uma reação que está limitada à etapa de desidratação 204 da figura 2 pela ausência de hidrogênio e, em consequência, a etapa de hidrogenação 208 não ocorre nesse momento. O produto de reação dominante é acetol 202. Frações voláteis, que incluem vapor de acetol, deixam o reator-separador 102 através de uma linha intermediária superior 1302 e se liquidificam no condensador 112. Um reator de continuação 1304 funciona como reator de hidrogenólise, que aceita acetol e outros líquidos do condensador 112, e põe o acetol em contato com hidrogênio para formar propilenoglicol como produto 118. O catalisador 1306 pode ser idêntico ou diferente do catalisador 126. O condensador 112 opera, de preferência, a uma temperatura que varia de 25°C a 150°C e, de modo particularmente preferido, de 25°C a 60°C. Deve ser entendido que o condensador 112 pode ser eliminado ou posicionado a jusante do reator de continuação 1304 se o reator de continuação operar como um reator de fase de vapor.

[0178] Quando o equipamento de processo está operando no modo de produzir produto de propilenoglicol 118, um ciclo de reciclagem de hidrogênio 1312 recicla hidrogênio em excesso do reator de continuação 1304. Essa etapa, de preferência, recicla hidrogênio não usado do condensador de volta para a etapa subsequente de mistura de

reação. O tempo de reação dessa reação de etapa subsequente existe dentro de um âmbito de 0,2 a 24 horas e, de modo particularmente preferido, existe dentro de um âmbito de 1 a 6 horas.

[0179] O acetol que é fornecido através da linha intermediária 1302 ao condensador 112 é desviado, otimamente, através da válvula de três vias 1308 para dar um produto de acetol 1310.

### Exemplo 6

#### Produção Gradual de Acetol em vez de Propilenoglicol

[0180] Glicerol foi reagido na presença de um catalisador de cobre-cromo em duas etapas, para formar uma mistura que contém propilenoglicol. Na etapa 1, acetol relativamente puro foi isolado de glicerol na ausência de hidrogênio, a uma pressão de reação de 98 kPa (vac). Na etapa 2, o acetol da etapa 1 foi reagido adicionalmente na presença de hidrogênio para propilenoglicol, a 1400 kPa de hidrogênio sobre pressão usando um catalisador similar ao que é usado para formação de acetol. O catalisador usado na etapa 1 desse exemplo é usado na condição na qual chegou e o catalisador usado na etapa 2 foi reduzido na presença de hidrogênio, a uma temperatura de 300°C, por 4 horas antes da reação.

[0181] A tabela abaixo apresenta a composição do produto final na etapa 1 e na etapa 2.

**Tabela 16.** Exemplo de condições de reação para converter glicerol em propilenoglicol

<b>Etapa 1:</b> Formação e isolamento do intermediário de acetol de glicerol, usando catalisador de cobre-cromo. Catalisador – 5% de pó não reduzido de Cu/Cr, tempo de reação -1,3 h a 220°C e 3 h 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
Propilenoglicol	0	0	1,7
Água	0	7,2	6,9

**Etapa 2:** Formação de propilenoglicol do intermediário de acetol da etapa 1, usando o mesmo catalisador. Catalisador – 5% de pó reduzido de Cu/Cr, tempo de reação -12 horas. Temperatura de reação -190°C. Pressão de reação – 1400 kPa (vac)

	Carga inicial [g]	Melhor possível [g]	Produto Final [g]
Glicerol	0	0	0
Acetol	4,5	0	0
Propilenoglicol	0	4,6	4,3

### **Exemplo 7**

#### **Processamento Intermitente Versus Semi-intermitente**

[0182] Glicerol foi reagido na presença de catalisador de cobre-cromo, para formar acetol por qualquer um dos dois modos de processo; intermitente e semi-intermitente. Acetol relativamente puro foi isolado de glicerol na ausência de hidrogênio, a uma pressão de reação de 98 kPa(vac). Nessa reação, 92 gramas de glicerol formam um máximo de 74 gramas de acetol, a um rendimento máximo, teórico, de 100%. Em cada caso, o modo de processo produziu um resíduo. Quando secado, o resíduo era um sólido escuro revestido sobre o catalisador, que não era solúvel em água.

[0183] Na operação intermitente, o reator foi carregado com catalisador, e glicerol foi alimentado ao reator em uma quantidade uniforme por um período de cerca de 1,25 hora. Na operação intermitente, todo o glicerol e catalisador foi carregado no reator no início da reação. Os resultados abaixo mostram que a destilação reativa semi-intermitente tem rendimentos e seletividades mais baixos do que a intermitente. A carga de catalisador mais alta forneceu rendimentos e seletividades mais altos. Foi observado que a atividade do catalisador diminuiu com o tempo de reação e a quantidade de resíduo aumentou com o tempo de reação.

[0184] Os catalisadores de cobre-cromo usados nesse exemplo ilustrativo foram usados na condição em que chegaram. Operações de processo foram feitas usando as condições descritas na tabela 17.

**Tabela 17.** Comparação de destilação reativa semi-intermitente (contínua) e destilação reativa intermitente. A formação e isolamento do 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 completo da reação – 2 h

Quantidade de alimentação de glicerol – 33,33 g/h para reações semi-intermitentes

**Foram realizadas as três reações seguintes:**

RNX 8.1 – Reação semi-intermitente a uma carga de 5% de catalisador

RNX 8.2 – Reação semi-intermitente a uma carga de 2,5% de catalisador

RXN 8.3 – Reação intermitente, a uma carga de 5% de catalisador

[0185] A tabela 18 apresenta detalhes de reação das condições de reação RXN 8.1 da tabela 17. Carga inicial de glicerol foi de 54,29 gramas; o glicerol no destilado foi de 4,91 gramas; resíduo foi de 3,80 gramas, e a quantidade de glicerol reagida foi de 49,38 gramas.

**Tabela 18.** Detalhes do balanço de massa em RXN 8.1 – Carga de catalisador foi de 5%

	Reagido [g]	Melhor possível [g]	Destilado [g]
Glicerol	49,38	0	3,64
Acetol	0	39,71	35,99
Propilenoglicol	0	0	1,65
Água	0	9,66	5,79

[0186] A tabela 19 apresenta detalhes da 8.2. Carga inicial de glicerol foi de 52,8 gramas; o glicerol no destilado foi de 3,85 gramas; resíduo foi de 4,91 gramas, e a quantidade de glicerol reagida foi de 48,95 gramas.

**Tabela 19.** Detalhes do balanço de massa em RXN 8.2 – Carga de catalisador foi de 2,5%

	Reagido [g]	Melhor possível [g]	Destilado [g]
Glicerol	48,95	0	3,85
Acetol	0	39,37	33,51
Propilenoglicol	0	0	1,63
Água	0	9,58	6,24

[0187] A tabela 20 apresenta detalhes da 8.2:carga inicial de glice-



rol foi de 42,48 gramas; o glicerol no destilado foi de 3,64 gramas; resíduo foi de 5,68 gramas, e a quantidade de glicerol reagida foi de 33,16 gramas.

**Tabela 20.** Detalhes do balanço de massa em RXN 8.3 – Carga de catalisador foi de 5%

	Reagido [g]	Melhor possível [g]	Destilado [g]
Glicerol	36,80	0	3,64
Acetol	0	29,60	23,73
Propilenoglicol	0	0	1,67
Água	0	7,2	6,99

[0188] Tal como mencionado nos exemplos abaixo, diversos estudos foram realizados para avaliar a capacidade de controlar o problema de resíduos.

### Exemplo 8

#### Controle de Resíduos por Teor de Água da Matéria-prima

[0189] Glicerol foi reagido na presença de catalisador de cobre-cromo para formar acetol em condições similares ao exemplo ilustrativo 5, com carga de 2,5% de catalisador e em um método de reator semi-intermitente. Água foi adicionada ao glicerol para avaliar se água iria diminuir a acumulação do resíduo insolúvel em água. A tabela 21 reme os resultados de conversão. Esses dados ilustram que uma pequena quantidade de água reduz a tendência à formação de resíduos. O catalisador de cobre-cromo usado nesse exemplo ilustrativo foi usado na condição em que chegou.

**Tabela 21.** Impacto de água sobre a formação de resíduos

Catalisador – 2,5% de pó de Cu/Cr não reduzido							
Pressão de reação – 98 kPa (vac)							
Temperatura de reação - 240°C							
Tempo completo da reação – 2 h							
Quantidade 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 (%)	Relação de resíduo: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%

## Exemplo 9

### Controle de Resíduos por Carga de Catalisador

[0190] Glicerol foi reagido na presença de catalisador de cobre-cromo para formar acetol em um método de reator semi-intermitente. O impacto de baixar as cargas de catalisador foi avaliado para determinar o impacto da carga de catalisador sobre o rendimento de acetol e a formação de resíduos. A tabela 22 resume os resultados da conversão. Esses dados ilustram que a formação de resíduos pode ser autocatalítica – aumenta mais do que linearmente com crescente produção de glicerol sobre o catalisador. Também a seletividade diminui com crescente produção de glicerol sobre uma carga de catalisador fixa no reator.

[0191] O catalisador de cobre-cromo usado nesse exemplo ilustrativo foi usado na condição em que chegou.

<b>Tabela 22.</b> Impacto da relação de catalisador para produção de glicerol sobre a formação de resíduos						
Catalisador – 1,25% de pó de Cu/Cr não reduzido						
Pressão de reação – 98 kPa (vac)						
Temperatura de reação - 240°C						
Quantidade de alimentação de glicerol – 33,33 g/h						
Reação	Catalisador %	Alimentação total de glicerol (g)	Resíduo (g)	Conversão (%)	Seletividade para acetol	Relação de resíduo: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 10

### Regeneração do Catalisador

[0192] Esse exemplo ilustra a estabilidade do catalisador de cobre-cromo para a formação de propilenoglicol de acetol. As seguintes foram as condições iniciais aproximadas: 4,5 gramas de acetol, 2% em peso de catalisador e uma sobrepresão de hidrogênio de 1400 kPa. A

tabela abaixo apresenta composições depois da reação em um reator fechado (completado com hidrogênio) por 4 horas, a uma temperatura de reação de 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. Depois de cada operação, o catalisador foi filtrado dos produtos de reação, lavado com metanol e depois secado em um forno à temperatura de 80°C. Esse catalisador regenerado foi reutilizado nas reações subsequentes. Um procedimento de regeneração similar é repetido 10 vezes e os resultados estão resumidos na tabela 23. Esses dados ilustram a capacidade de reutilizar carimbo para a hidrogenação de acetol.

[0193] O catalisador de cobre-cromo usado nesse exemplo ilustrativo foi reduzido na presença de hidrogênio, a uma temperatura de 300°C, por 4 horas antes da reação.

**Tabela 23.** Sumário das atuações de catalisador, com base em 4,5 gramas de acetol

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

### **Exemplo 11**

#### **Capacidade de Reutilizar o Catalisador da Reação de Formação de Acetol**

[0194] Esse exemplo ilustra que o catalisador em pó pode ser tratado ou reativado por tratamento com hidrogênio, mas também que um catalisador em pó que contém 54% de CuO e 45% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem melhores propriedades de reutilização do que outro catalisador em pó,

com área superficial de 30 m<sup>2</sup>/g, 45% de CuO, 47% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% de MnO<sub>2</sub> e 2,7% de BaO (tabela 23). Os dados da tabela 25 demonstram que um catalisador com 54% de CuO e 45% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser usado repetidamente (em escala laboratorial, 1-3% do catalisador não foram recuperados da reação para reação). Os dados da tabela 26 demonstram que a reutilização com o catalisador com 45% de CuO, 47% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% de MnO<sub>2</sub> e 2,7% de BaO.

**Tabela 24.** Impacto da relação de catalisador para produção de glicerol sobre a formação de resíduos. O catalisador nessa tabela é um catalisador em pó, com 54% de CuO e 45% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Isso é comparável com o catalisador da tabela 23, que é um catalisador em pó com área superficial de 30 m<sup>2</sup>/g, 45% de CuO, 47% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% de MnO<sub>2</sub> e 2,7% de BaO. As reações foram semi-intermitentes.

Catalisador – 1,25 g de Cu/Cr não reduzido, catalisador em pó com 54% de CuO e 45% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pressão – 98 kPa (vac.) Temperatura - 240°C; quantidade de alimentação de glicerol – 33,33 g/h

Reação	Catalisador %	Alimentação total de glicerol (g)	Resíduos (g)	Conversão (%)	Seletividade para acetol	Relação de resíduo: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 da reutilização sobre o catalisador de pó com 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 com 54% de CuO e 45% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pressão – 98 kPa (vac.) Temperatura - 240°C; quantidade de alimentação de glicerol – 33,33 g/h

	Alimentação total de glicerol (g)	Resíduos (g)	Conversão (%)	Seletividade de Acetol (%)	Relação de Resíduo: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 recuperados				

<b>Tabela 26.</b> Impacto da reutilização sobre o catalisador em pó área superficial de 30 m <sup>2</sup> /g, 45% de CuO, 47% de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3,5% de MnO <sub>2</sub> e 2,7% de BaO					
Catalisador – 2,5 g de Cu/Cr não reduzido					
Pressão – 98 kPa (vac.) Temperatura - 240°C; quantidade de alimentação de glicerol – 33,33 g/h					
	Alimentação total de glicerol (g)	Resíduos (g)	Conversão (%)	Seletividade de Acetol (%)	Relação de Resíduo: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	54,29	3,80	90,95%	90,62%	7,01%
Reutilizado 3	Os catalisadores não puderam ser recuperados – o resíduo estava totalmente solidificado				

[0195] Os dois catalisadores em condição inicial tiveram aproximadamente a mesma atuação para a reação de formação de acetol; mas, o catalisador com 45% de CuO, 47% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% de MnO<sub>2</sub> e 2,7% de BaO, a uma carga de menos de 5%, formou um tipo de resíduo diferente, que era mais resistente à recuperação do catalisador. Para os dois catalisadores, foi observado, em geral, que à medida que as reações se desenvolveram, os rendimentos da reação tendiam a reduzir-se. Ao final da reação semi-intermitente, foi induzida uma digestão da mistura interrompendo a alimentação e deixando a reação continuar por cerca de 30 min a uma hora – durante essa digestão, o volume da mistura de reação diminuiu e o resíduo ficou mais aparente.

[0196] Para o catalisador com 54% de CuO e 45% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o resíduo tende a ser estável. O resíduo assume uma forma sólida à temperatura ambiente e uma pasta fluida se forma à temperatura de reação durante o longo período do tempo de reação. Uma lavagem com metanol facilmente remove o resíduo, deixando o catalisador ser reutilizado múltiplas vezes. O sólido era macio e viscoso em natureza e dissolveu-se facilmente em metanol para formar uma pasta fluida. O catalisador foi lavado com metanol, até o banho ficar transparente e

depois o catalisador foi secado em um forno a 80°C para remover o metanol. A aparência física desse catalisador, depois da lavagem, era similar à do catalisador novo.

[0197] No caso do catalisador com 45% de CuO, 47% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% de MnO<sub>2</sub> e 2,7% de BaO, no entanto, o resíduo era diferente. No caso da carga de 5% de catalisador, o resíduo começou a formar espuma no catalisador a 30 min depois da alimentação total de glicerina, isto é, 30 minutos na reação. Uma vez iniciada a formação de espuma, uma lavagem com metanol não foi eficiente para remover o resíduo do catalisador. Se a reação for interrompida antes do início da formação de espuma, o metanol foi eficiente para remover o resíduo do catalisador. Quando a carga de catalisador é menor do que 2,5%, o resíduo começou a formar espuma enquanto a glicerina ainda estava sendo alimentada ao reator, e o catalisador não pode ser recuperado ao final da reação. O catalisador de 54% de CuO e 45% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produziu um resíduo à temperatura ambiente.

[0198] Essas tendências na reutilização do catalisador são aplicáveis a condições para conversão de glicerina em acetol, bem como a conversão "em um único recipiente" de glicerina em propilenoglicol.

## **Exemplo 12**

### **Mecanismo de Lactaldeído**

[0199] O acetol foi hidrogenado na presença de catalisador de cobre-cromo, para formar uma mistura contendo propilenoglicol. As seguintes foram aproximadamente as condições iniciais: 10 gramas de acetol, 2% em peso de catalisador e uma sobrepressão de 1400 kPa. A tabela abaixo apresenta composições depois de reagir em um reator fechado (completado com hidrogênio) por 4 horas, a uma temperatura de reação de 190°C. A tabela 27 mostra o efeito da temperatura de reação sobre a formação de propilenoglicol de acetol. Os dados ilus-

tram que boas conversões são obtíveis a 190°C. Os dados ilustram que o subproduto (provavelmente indesejável) de lactaldeído é produzido a seletividades mais baixas a temperaturas acima de 150°C. Temperaturas ótimas parecem ser de 190°C ou mais altas. O catalisador de cobre-cromo usado nesse exemplo ilustrativo foi reduzido na presença de hidrogênio a uma temperatura de 300°C por 4 horas antes da reação.

<u>Tabela 27.</u> Resumo das atuações do 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)	Propilenoglicol (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

[0200] A tabela 28 mostra o efeito de teor de água inicial nos reagentes sobre a formação de propilenoglicol de acetol. Os dados ilustram que água pode aperfeiçoar os rendimentos para propilenoglicol. A seletividade para propilenoglicol diminui quando a reação vai além de 10-12 h.

<u>Tabela 28.</u> Resumo das atuações de catalisador, com base em cargas iniciais de água diferentes. A temperatura de reação é de 190°C, a 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 (% em peso)	Acetol (g)	Propilenoglicol (g)	Lactaldeído (g)
10	0,47	7,65	0
20	0,22	5,98	0,7
50	0,22	4,35	0,27

[0201] A tabela 29 mostra o efeito da concentração inicial de catalisador sobre a formação de propilenoglicol de acetol. Os dados ilustram que os rendimentos mais altos são obtidos a cargas de catalisador mais altas.

<u>Tabela 29.</u> Resumo das atuações de 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 Separação com Gás

[0202] O uso do reator-separador 102 é muito eficiente para converter glicerol em acetol, tal como ilustrado pelos exemplos precedentes. Esses exemplos ilustram, por exemplo, o uso eficiente de água e carga de catalisador para reduzir a formação de resíduos. Duas desvantagens das reações eram a formação de resíduos e operação a pequenas quantidades de vácuo.

[0203] O método particularmente preferido supera a operação a vácuo usando um gás para separar o acetol da solução. Desse modo, o equipamento de processo opera a uma pressão mais ótima, tal como ligeiramente acima da pressão atmosférica, para tornar vantajoso o uso de fugacidade (pressões parciais) para a remoção seletiva de vapor da mistura de reação. Os gases de separação podem ser gases inertes, tais como nitrogênio, para extrair vapor pode ser usado para extrair o acetol. Também vapor pode ser usado para extrair o acetol. O gás de separação especialmente preferido é hidrogênio.

[0204] O uso de hidrogênio a pressões ligeiramente acima da pressão atmosférica separa o acetol e/ou o propilenoglicol da solução, à medida que são formados. Além disso, o gás de separação de hidrogênio preferido mantém o catalisador reduzido e fornece caminhos de reação que evitam a formação de resíduos e/ou reagem com o re-



síduo para formar moléculas menores, que também se separam da solução. As reações que separam o resíduo podem incluir o uso de catalisadores adicionais, que são conhecidos como eficientes para o craqueamento catalítico, e o uso desse gás de separação, em combinação com catalisadores de craqueamento catalítico é designado como um processo de separação-craqueamento. O hidrogênio é, de preferência, reciclado no reator ou comprimido com o acetol para uma segunda reação a uma pressão mais alta.

[0205] O processo de reação preferido inclui um primeiro reator. No primeiro reator, o primeiro produto e o produto alternativo são removidos como efluentes de vapor de uma reação líquido, onde uma pressão de hidrogênio suficiente está presente para reduzir a formação de resíduos em pelo menos 50%, em comparação com a quantidade de formação de resíduos sem hidrogênio presente. As pressões parciais de hidrogênio preferidas são entre 0,02 e 5 mPa(0,2 e 50 bar), de modo particularmente preferido, entre 0,05 e 3 mPa(0,5 e 30 bar), e, de modo especialmente preferido, entre 0,08 e 0,5 mPa(0,8 e 5 bar).

[0206] Para obter conversões mais altas para o produto alternativo, o primeiro produto pode ser reagido em um segundo reator, que é operado a pressões parciais mais altas de hidrogênio. No segundo reator, a pressão parcial de hidrogênio é pelo menos o dobro da pressão parcial de hidrogênio no segundo reator, de modo particularmente preferido, a pressão parcial de hidrogênio é pelo menos quatro vezes a pressão parcial de hidrogênio no primeiro reator.

[0207] As respectivas temperaturas do primeiro e do segundo reator estão, de preferência, acima do ponto de ebulição normal do primeiro produto.

[0208] O uso de hidrogênio tem uma vantagem adicional de reduzir resíduos que tende a desativar catalisadores, que são úteis no processo descrito. Nesse sentido, o hidrogênio pode ser usado como o

gás de purificação ou gás de separação, e também como um reagente no primeiro reator. Por exemplo, no craqueamento de petróleo para gasolina, é sabido que o hidrogênio reduz a formação de resíduos que tendem a desativar o catalisador; mas, o uso de hidrogênio é mais dispendioso do que o craqueamento de petróleo na ausência de hidrogênio. Na prática da indústria de petróleo, considerável craqueamento catalítico é realizado na ausência de hidrogênio, com perda de produto, e equipamento especializado é dedicado a regenerar o catalisador desativado. Essas outras práticas diferem do uso descrito no presente de gás de separação de hidrogênio, que é suficiente para reduzir a desativação do catalisador, mas é suficientemente baixo em quantidade e quantidade/pressão para deixar o craqueamento catalítico sem hidrogênio dominar, por exemplo, a uma pressão menor que 5 mPa(50 bar), enquanto a reação está em andamento.

[0209] A fig. 14 mostra uma modalidade que concretiza esses conceitos. Equipamento de processo 1400, o processo onde o hidrogênio é comprimido para seguir para a segunda reação. Na figura 14, numeração igual é mantida com relação a elementos idênticos aos mostrados na figura 13. O processo de reação segue tal como descrito com relação à figura 13, exceto que gás de separação de hidrogênio de baixa pressão 1402 é aplicado ao reator-separador 102, por exemplo, a uma pressão ligeiramente acima da pressão atmosférica. Embora algum desse gás resulte na produção de propilenoglicol, a separação de acetol é predominante. Uma mistura de vapor de acetol, propilenoglicol e água corre através da linha superior 402 ao condensador 1404, que condensa os vapores para uso no reator complementar 404. O hidrogênio existente é opcionalmente suplementado por hidrogênio 106 adicional, para estabelecer as condições de reação preferidas descritas acima.

[0210] A figura 15 mostra outra modalidade, a do equipamento de

processo 1500 na figura 6, sendo que numeração igual é mantida com relação a elementos idênticos, tais como mostrados na figura 13. No equipamento de processo 1500, o efluente através da linha superior intermediária 402 é aplicado a uma série de condensadores 1502, 1504, que diminuem em suas temperaturas relativas para condensar, primeiramente, o acetol no condensador de acetol 104 e, depois, água, no condensador de água 1504. O acetol condensado é aplicado à linha 1506, por exemplo, por bombeamento à pressão necessária, para distribuição ao reator complementar 404. Efluente de água do condensador de água 604 é descarregado como purificador de água 1508.

[0211] As pressões de hidrogênio (ou pressões parciais) para esse processo nos respectivos recipientes de reator podem ser mais baixas do que é necessário para um "bom" hidrocraqueamento e/ou hidrogenólise, mas suficientes para parar a desativação do catalisador.

[0212] Além das configurações do reator, outros métodos conhecidos na ciência para reduzir a formação de resíduos (frequentemente um oligômero) é o uso de um solvente. O solvente pode reduzir a formação de resíduos ou dissolver os resíduos no mesmos, prolongamento a vida do catalisador. Os solventes são, de preferência, líquidos não reativos. Solventes supercríticos, tal como dióxido de carbono, também foram demonstrados como eficientes para prolongar a vida do catalisador, quando, do contrário, a formação de resíduos reveste o catalisador.

#### Exemplo 13 - Desempenho do Reator

[0213] As tabelas abaixo resumem resultados de processo adicionais do reator-piloto.

Tabela 30. Efeito da temperatura e pressão sobre a formação de propilenoglicol de acetol

Temperatura do reator [°C]	Pressão de descarga [mPa(bar)]	Acetol [% em peso]	PG [%em peso]	[Relação de massa de PG:acetol]	Temperatura do reator [K]	1000/T (K)	Log [Relação de Massa de PG:acetol]
202	0,1 (1)	20,14	36,94	1,83	475,15	2,10	0,26
211	0,1 (1)	14,88	36,83	2,48	484,15	2,07	0,39
241	0,1 (1)	13,43	21,1	1,57	514,15	1,94	0,20
241	0,1 (1)	12,74	20,37	1,60	514,15	1,94	0,20
201	0,1 (1)	13,17	53,15	4,04	474,15	2,11	0,61
240	0,1 (1)	30,18	29,81	0,99	513,15	1,95	-0,01
242	0,1 (1)	31,76	33,19	1,05	151,15	1,94	0,02
239	0,1 (1)	24,54	26,38	1,07	512,15	1,95	0,03
184	0,2 (2)	8,56	57,3	6,69	457,15	2,19	0,83
202	0,2 (2)	11,12	43,14	3,88	475,15	2,10	0,59
217	0,2 (2)	14,32	39,91	2,79	490,15	2,04	0,45
220	0,2 (2)	21,64	30,28	1,40	493,15	2,03	0,15
221	0,2 (2)	14,92	43,51	2,92	494,15	2,02	0,46
218	0,2 (2)	13,86	46,82	3,38	491,15	2,04	0,53
221	0,2 (2)	12,91	38,95	3,02	494,15	2,02	0,48
243	0,2 (2)	44,84	41,83	0,93	516,15	1,94	-0,03
201	0,4 (4)	6,03	55,15	9,15	474,15	2,11	0,96
203	0,4 (4)	4,68	60,46	12,92	476,15	2,10	1,11
244	0,4 (4)	19,14	22,64	1,18	517,15	1,93	0,07
203	0,4 (4)	5,29	59,89	11,32	476,15	2,10	1,05
242	0,4 (4)	10,3	34,33	3,33	515,15	1,94	0,52
240	0,4 (4)	11,34	43,86	3,87	513,15	1,95	0,59

Tabela 31. Equilíbrio constante e valores de energia livre de Gibbs para a reação de propilenoglicol para acetol.

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

Tabela 32. Equilíbrio constante e valores de energia livre de Gibbs para a reação de acetol para propilenoglicol.

Temperatura do reator [°C]	P <sub>TOTAL</sub> [mPa(bar)]	YAC	YPG	YPA/YAC	Y H2	YPG/(YAC* YH2)	Keq, YPG/(YAC* YH2*P)	ΔG [J/gmol]
457	0,2 (2)	0,05	0,30	6,52	0,86	25,62	3,79	-5059,54
475	0,1 (1)	0,10	0,17	1,79	0,48	21,56	3,70	-5171,55
475	0,2 (2)	0,05	0,21	3,78	0,85	21,74	2,23	-3172,27
474	0,1 (1)	0,07	0,28	3,93	0,75	18,54	5,25	-6534,36
476	0,4 (4)	0,03	0,31	11,02	0,92	39,06	2,99	-4333,03
474	0,4 (4)	0,03	0,27	8,91	0,92	35,93	2,43	-3496,03
476	0,4 (4)	0,02	0,31	12,58	0,92	44,10	3,43	-4879,46
484	0,1 (1)	0,07	0,18	2,41	0,72	19,24	3,37	-4888,07
490	0,2 (2)	0,06	0,17	2,71	0,87	18,49	1,56	-1817,34
493	0,2 (2)	0,10	0,14	1,36	0,87	11,56	0,78	993,421
494	0,2 (2)	0,07	0,20	2,84	0,87	16,25	1,64	-2022,76
491	0,2 (2)	0,06	0,21	3,29	0,87	18,02	1,89	-2607,56
494	0,2 (2)	0,06	0,18	2,94	0,84	19,18	1,74	-2272,33
516	0,2 (2)	0,18	0,16	0,91	0,84	6,72	0,54	2634,137
513	0,1 (1)	0,14	0,13	0,96	0,64	11,44	1,50	-1725,2
515	0,1 (1)	0,13	0,14	1,02	0,71	10,53	1,4	-1536,74
514	0,1 (1)	0,06	0,09	1,53	0,71	22,71	2,15	-3267,45
514	0,1 (1)	0,06	0,10	1,56	0,71	22,91	2,19	-3342,4
512	0,1 (1)	0,12	0,12	1,05	0,72	11,85	1,45	-1576,73
515	0,4 (4)	0,05	0,16	3,25	0,91	22,41	0,90	472,8089
513	0,4 (4)	0,06	0,21	3,77	0,92	19,43	1,03	-110,795
517	0,4 (4)	0,12	0,14	1,15	0,92	9,05	0,31	4975,326

Tabela 33. Efeito da temperatura e pressão sobre o total de subprodutos da reação de glicerol para propilenoglicol.

Temperatura do reator [°C]	Pressão de Descarga [mPa(bar)]	Temperatura de reator [K]	Total de subprodutos [% em peso]
220	0,1 (1)	493	6,29
220	0,1 (1)	493	15,50
238	0,1 (1)	511	45,29
241	0,1 (1)	514	42,06
240	0,1 (1)	513	21,31
220	0,2 (2)	493	4,27
220	0,2 (2)	493	4,98
220	0,2 (2)	493	5,37
221	0,2 (2)	494	11,36
220	0,2 (2)	493	18,65
221	0,2 (2)	494	16,46
237	0,2 (2)	510	22,32
236	0,2 (2)	509	22,01
240	0,2 (2)	513	29,03
220	0,4 (4)	493	4,54
220	0,4 (4)	493	1,58
240	0,4 (4)	513	17,59

**Tabela 34.** Efeito do tempo de permanência sobre subprodutos da reação de glicerol para propilenoglicol

Temperatura do reator [°C]	Pressão de descarga [mPa(bar)]	Vazão de vazão de hidrogênio [ft <sup>3</sup> /min]	Volume do Reator [ft <sup>3</sup> ]	Tempo de permanência [min]	Total de subprodutos [% em peso]	Teor de água [% em peso]
220	0,1 (1)	0,59	0,05	0,08	6,29	18,52
220	0,1 (1)	0,78	0,05	0,06	15,5	21,96
220	0,2 (2)	1,28	0,05	0,04	4,27	18,93
220	0,2 (2)	0,87	0,05	0,06	4,98	13,71
220	0,2 (2)	0,87	0,05	0,06	5,37	13,30
221	0,2 (2)	0,18	0,05	0,28	11,36	20,74
220	0,2 (2)	0,18	0,05	0,28	18,65	21,01
221	0,2 (2)	0,18	0,05	0,28	16,46	23,29
220	0,4 (4)	1,06	0,05	0,05	4,54	17,16
220	0,4 (4)	0,78	0,05	0,06	1,58	15,73
238	0,1 (1)	0,09	0,05	0,56	45,29	15,72
241	0,1 (1)	0,09	0,05	0,56	42,06	14,02
240	0,1 (1)	0,18	0,05	0,28	21,31	25,70
237	0,2 (2)	0,18	0,05	0,28	22,32	24,01
236	0,2 (2)	0,18	0,05	0,28	22,01	24,09
240	0,2 (2)	0,18	0,05	0,28	29,03	26,63
240	0,4 (4)	0,18	0,05	0,28	42,86	28,78
240	0,4 (4)	0,35	0,05	0,14	17,59	26,51



Tabela 35. Efeito do teor de água sobre subprodutos da reação de glicerol para propilenoglicol

Temperatura do reator [°C]	Pressão de descarga [mPa (bar)]	Teor de água [% em peso]	Total de subprodutos [% em peso]
220	0,1 (1)	18,52	6,29
220	0,1 (1)	21,96	15,5
240	0,1 (1)	25,7	21,31
220	0,2 (2)	18,93	4,27
220	0,2 (2)	13,71	4,98
220	0,2 (2)	13,3	5,37
221	0,2 (2)	20,74	11,36
220	0,2 (2)	21,01	18,65
221	0,2 (2)	23,29	16,46
237	0,2 (2)	24,01	22,32
236	0,2 (2)	24,09	22,01
240	0,2 (2)	26,63	29,03
220	0,4 (4)	17,16	4,54
220	0,4 (4)	15,73	1,58
240	0,4 (4)	26,51	17,59

Tabela 36. Efeito da temperatura e pressão sobre subprodutos da reação do propilenoglicol para acetol

Temperatura do reator [°C]	Pressão de descarga [mPa (bar)]	Temperatura do Reator [K]	Total de subprodutos [% em peso]
203	0,1 (1)	476	18,94
202	0,1 (1)	475	10,41
237	0,1 (1)	510	27,84
239	0,1 (1)	512	21,51
177	0,2 (2)	150	3,13
178	0,2 (2)	151	5,11
184	0,2 (2)	157	4,02
181	0,2 (2)	154	4,53
182	0,2 (2)	155	3,99
183	0,2 (2)	156	3,35
207	0,2 (2)	180	10,84
220	0,2 (2)	193	16,62
216	0,2 (2)	489	18,99
237	0,2 (2)	510	25,22
240	0,2 (2)	513	27,74
242	0,2 (2)	515	35,03
204	0,4 (4)	477	8,79
197	0,4 (4)	470	1,82
242	0,4 (4)	515	30,03
242	0,4 (4)	515	19,7
241	0,4 (4)	514	29,39
240	0,4 (4)	513	21,98
240	0,4 (4)	513	25,35
239	0,4 (4)	512	16,43

Tabela 37. Efeito do tempo de permanência sobre subprodutos da reação do propilenoglicol para acetol

Temperatura do reator [°C]	Pressão de descarga [mPa(bar)]	Vazão de vazão de hidrogênio [L/min]	Vazão de vazão de hidrogênio [(ft <sup>3</sup> )/min]	Volume do reator [ft <sup>3</sup> ]	Tempo de permanência [min]	Total de subprodutos [% em peso]
177	0,2 (2)	5,0	0,2	0,05	0,28	3,13
178	0,2 (2)	5,0	0,2	0,05	0,28	5,11
184	0,2 (2)	5,0	0,2	0,05	0,28	4,02
181	0,2 (2)	5,0	0,2	0,05	0,28	4,53
182	0,2 (2)	5,0	0,2	0,05	0,28	3,99
183	0,2 (2)	5,0	0,2	0,05	0,28	3,35
203	0,1 (1)	2,5	0,1	0,05	0,56	18,94
202	0,1 (1)	5,0	0,2	0,05	0,28	10,41
207	0,2 (2)	5,0	0,2	0,05	0,28	10,84
204	0,4 (4)	2,5	0,1	0,05	0,56	8,79
197	0,4 (4)	5,0	0,2	0,05	0,28	1,82
220	0,2 (2)	5,0	0,2	0,05	0,28	16,62
216	0,2 (2)	5,0	0,2	0,05	0,28	18,99
239	0,1 (1)	2,5	0,1	0,05	0,56	21,51
237	0,1 (1)	5,0	0,2	0,05	0,28	27,84
237	0,2 (2)	5,0	0,2	0,05	0,28	25,22
240	0,2 (2)	5,0	0,2	0,05	0,28	27,74
242	0,2 (2)	5,0	0,2	0,05	0,28	35,03
242	0,4 (4)	5,0	0,2	0,05	0,28	30,03
242	0,4 (4)	5,0	0,2	0,05	0,28	19,7
241	0,4 (4)	5,0	0,2	0,05	0,28	39,39
240	0,4 (4)	10,0	0,4	0,05	0,14	21,98
240	0,4 (4)	10,0	0,4	0,05	0,14	25,35
239	0,4 (4)	2,5	0,1	0,05	0,56	16,43

Tabela 38. Efeito da temperatura e pressão sobre os subprodutos da reação de acetol para propilenoglicol.

Temperatura de Reator [°C]	Pressão de Descarga [mPa(bar)]	Temperatura de reator [K]	Total de subprodutos [% em peso]
202	0,1 (1)	475	8,12
211	0,1 (1)	484	12,63
241	0,1 (1)	514	34,39
241	0,1 (1)	514	38,74
201	0,1 (1)	474	4,48
240	0,1 (1)	513	17,74
242	0,1 (1)	515	29,39
239	0,1 (1)	512	16,08
184	0,2 (2)	457	2,94
202	0,2 (2)	475	6,11
217	0,2 (2)	490	13,58
220	0,2 (2)	493	14,83
221	0,2 (2)	494	12,56
218	0,2 (2)	491	12,27
221	0,2 (2)	494	14,79
243	0,2 (2)	516	29,96
201	0,4 (4)	474	5,2
203	0,4 (4)	476	4,04
244	0,4 (4)	517	41,81
203	0,4 (4)	476	6,63
242	0,4 (4)	515	11,84
240	0,4 (4)	513	12,77

**Tabela 39.** Efeito do tempo de permanência sobre subprodutos da reação de acetol para propilenoglicol

Temperatura do reator [°C]	Pressão de descarga [mPa(bar)]	Vazão de vazão de hidrogênio [L/min]	Vazão de vazão de hidrogênio [ft <sup>3</sup> /min]	Volume do Reator [ft <sup>3</sup> ]	Tempo de permanência [min]	Total de subprodutos [% em peso]
184	0,2 (2)	5,0	0,18	0,05	0,28	2,94
202	0,1 (1)	2,5	0,09	0,05	0,56	8,12
201	0,1 (1)	5,0	0,18	0,05	0,28	4,48
202	0,2 (2)	5,0	0,18	0,05	0,28	6,11
201	0,4 (4)	2,5	0,09	0,05	0,56	5,20
203	0,4 (4)	2,5	0,09	0,05	0,56	4,04
203	0,4 (4)	5,0	0,18	0,05	0,28	6,63
211	0,1 (1)	2,5	0,09	0,05	0,56	12,63
217	0,2 (2)	5,0	0,18	0,05	0,28	13,58
220	0,2 (2)	5,0	0,18	0,05	0,28	14,83
221	0,2 (2)	5,0	0,18	0,05	0,28	12,56
218	0,2 (2)	5,0	0,18	0,05	0,28	12,27
221	0,2 (2)	5,0	0,18	0,05	0,28	14,79
241	0,1 (1)	2,5	0,09	0,05	0,56	34,39
241	0,1 (1)	2,5	0,09	0,05	0,56	38,74
240	0,1 (1)	5,0	0,18	0,05	0,28	17,74
242	0,1 (1)	5,0	0,18	0,05	0,28	29,39
239	0,1 (1)	10,0	0,35	0,05	0,14	16,08
243	0,2 (2)	5,0	0,18	0,05	0,28	29,96
244	0,4 (4)	2,5	0,09	0,05	0,56	41,81
242	0,4 (4)	5,0	0,18	0,05	0,28	11,84
240	0,4 (4)	10,0	0,35	0,05	0,14	12,77

Exemplo 14Catalisadores de Hidrogenação Eficientes

[0214] A maioria das experiências que valida as modalidades dessa invenção foi demonstrada usando um catalisador de cobre-cromo. A tabela 40 resume um exame de catalisadores adicionais para a hidrogenação de acetol para propilenoglicol.

Tabela 40 - Efeito do tempo de permanência sobre subprodutos da reação de acetol para propilenoglicol. As reações foram a 185°C, 1,4 mPa(14 bar) de sobrepressão de hidrogênio e o tempo de reação foi de 4 horas.

Fornecedor	Descrição	Conversão de acetol (%)	Seletividade para propilenoglicol (%)
Grace Davison	Cobre de Raney	99,07	91,72
Degussa	5% de Paládio/Carbono	76,22	74,26
Sud-Chemie	Cobre-Zinco <i>a</i>	91,56	87,17
Sud-Chemie	Cobre-Alumina <i>b</i>	82,67	96,91
Sud-Chemie	Cobre-Cromo <i>c</i> dotado de Ba e Mn	96,89	98,92
Sud-Chemie	Cobre-Cromo <i>d</i>	98,22	93,86
Sud-Chemie	Cobre-Cromo dotado de Ba <i>e</i>	74,22	95,97
Engelhard	Cobre-Cromo dotado de Mn <i>f</i>	98,00	96,08
In-house	Cobre-Sílica <i>g</i>	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/sílica-alumina	73,78	81,20
Johnson Matthey	Níquel/Carbono	90,22	89,16

Composições nominais (% em peso):

<i>a</i>	CuO (33), ZnO (65), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)
<i>b</i>	CuO (56),m Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (34), MnO <sub>2</sub> (10)
<i>c</i>	CuO (45), Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (47), MnO <sub>2</sub> (3,5), BaO (2,7)
<i>d</i>	CuO (50), Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (38)
<i>e</i>	CuO (41), Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (46), BaO (13)
<i>f</i>	CuO (36), Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (33), MnO <sub>2</sub> (3)
<i>g</i>	23% em peso de cobre sobre suporte de sílica

Exemplo 15 Aplicabilidade a Mecanismos de Reação Mais Amplos

[0215] O processo que foi mostrado e descrito provou ser eficiente para a produção de acetol e propilenoglicol, mas ele não está limitado aos mecanismos de reação das figuras 2 e 3. O processo e equipamento de processo são aplicáveis, em geral, a uma variedade de reações com mecanismos totais similares, incluindo pelo menos quatro classes dessas reações no contexto da descrição abaixo.

[0216] Uma primeira classe de reação catalítica de fase líquida ocorre quando um reagente (por exemplo, glicerol) é distribuído, 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 pelo menos 20°C mais baixo em temperatura do que o reagente.

[0217] Uma segunda classe de reação catalítica de fase líquida ocorre quando um reagente reage em um mecanismo paralelo com hidrogênio, para formar pelo menos um produto alternativo (por exemplo, propilenoglicol), sendo que o produto alternativo tem um ponto de ebulição que é pelo menos 20°C mais baixo em temperatura do que o reagente. A seletividade para formação do(s) produto(s) alternativo(s) da segunda reação é maior do que 0,5, na presença de hidrogênio e pressões parciais de hidrogênio excedendo 10 mPa(100 bar).

[0218] Uma terceira classe de reação desenvolve-se, substancialmente, paralelamente à primeira reação, incluindo a formação pelo reagente de uma espécie de resíduo de peso molecular mais alto, que diretamente ou indiretamente reduz a eficiência do catalisador que promove a primeira reação.

[0219] Uma quarta classe de reação que ocorre quando hidrogênio está presente, que substancialmente inibe a formação do resíduo da terceira reação, sendo que a razão da formação de resíduo é reduzida em pelo menos 50%, com a pressão parcial de hidrogênio de 5 mPa(50 bar).

Exemplo 16. Método para Produzir Propilenoglicol de Glicerol com Etilenoglicol Ultrabaixo

[0220] Em outra modalidade da presente invenção, uma etapa de separação está incluída entre duas etapas de reação, que resulta em propilenoglicol com uma quantidade ultrabaixa de etilenoglicol. Ainda outra etapa de separação pode estar incluída depois da segunda reação, tal como ilustrado na figura 16.

[0221] Em maiores detalhes, uma alimentação poli-hídrica 1601 é convertida em acetol e propilenoglicol nesse processo. Uma primeira alimentação de hidrogênio 1602 é usada para uma primeira etapa de reação e uma segunda alimentação de hidrogênio 1603 é usada para uma segunda etapa de reação. A alimentação poli-hídrica é evaporada em um evaporador 1604, para produzir uma alimentação de reator livre de líquido 1605, que contém menos de uma quantidade estequiométrica de hidrogênio. A mesma reage em um primeiro reator de camada compactada 107 para produzir, principalmente, acetol.

[0222] Um separador 1608 expede uma corrente rica em acetol 1609 para reação adicional. Materiais gasosos (tal como hidrogênio), de preferência, deixam o separador em uma corrente de reciclagem 1610 com uma purificação opcional. A água também pode ser reciclada e/ou purificada. Os componentes menos voláteis, tal como etilenoglicol e propilenoglicol são separados do acetol, sendo que a reciclagem 1611 é preferida para o propilenoglicol (e qualquer glicerol) e a purificação 1612 como o destino final e preferido para o etilenoglicol. Métodos conhecidos em configuração são bem conhecidos para maximizar essas reciclagens e purificações preferidas.

[0223] A corrente de acetol 1609 é, de preferência, bombeada para uma pressão mais alta e misturada com hidrogênio 1603. Embora seja preferida uma fase gasosa, outros métodos, incluindo reação de camada de gotejamento, funcionam bem para a reação adicional do acetol. De preferência, o acetol 1609 é evaporado em um evaporador 1613 na presença do hidrogênio 1603 adicionado. A corrente livre de líquido 1614



preferida reage em um reator 1615, a condições que favorecem a formação de propilenoglicol em relação a acetol. O produto de reação rico em propilenoglicol 1616 segue para um segundo processo de separação 1617, onde hidrogênio não reagido é separado em uma corrente de reciclagem 1619, propilenoglicol contendo menos de 0,05% de etilenoglicol é expedido 1618 como um produto 1620. Água e outros produtos são, de preferência, separados como uma corrente de subproduto 1621.

[0224] Uma vantagem principal desse processo é que etilenoglicol é separado do processo em um processo de separação, no qual etilenoglicol é o componente-chave pesado e acetol é o componente-chave leve. Destilação é o meio de separação preferido. A tabela 41 resume como, com base nesses componentes-chave (EG e acetol), os estágios de separação por destilação e refluxo são calculados pelo método de Frenske-Underwood-Gilliand (FUG).

[0225] Nesse processo de aperfeiçoado, EG é separado de acetol, e acetol é reagido para formar PG com quantidades extremamente baixas de formação de etilenoglicol. A separação de etilenoglicol de propilenoglicol é evitada. Em comparação com processos, nos quais propilenoglicol é separado de etilenoglicol, colunas muito menores são necessárias – 23 estágios versus 77 estágios e diâmetros que alojam seis vezes menos corrente de vapor. O serviço do refeedor é de entre um terço e um quarto para esse processo aperfeiçoado, em comparação de processos baseados na separação de etilenoglicol de propilenoglicol.

**Tabela 41.** Cálculos de FUG de estágios N) e refluxo  $R$  para separação de etilenoglicol (EG) de acetol, em comparação com a separação de EG de propilenoglicol (PG). A simulação está baseada em uma corrente de alimentação de 4536 kg/h com um terço de cada um desses componentes na alimentação. A separação é de 1,2, conforme simulado pelo software de simulação ChemCAD. O etilenoglicol é removido dos produtos superiores até 100 ppm. Cerca de 1% dos componentes mais voláteis estão no fundo de etilenoglicol.

Pesado	Leve	$N^{\min}$	$R^{\min}$	N	R	Refeedor (MJ/h)
EG	PG	35	2,27	77	2,72	9,300
EG	Acetol	10	0,94	23	1,13	2,550

[0226] Em uma modalidade da presente invenção, no primeiro reator 1607 são usadas as condições que favorecem a formação de acetol, e no segundo reator 1615, as condições que favorecem a formação de propilenoglicol.

[0227] Reações que favorecem a formação de acetol no primeiro reator 1607 são pressões mais baixas e temperaturas mais altas, com um traço de hidrogênio. As pressões são, de preferência, entre 5 e 120 kPa (0,05 e 1,2 bar) e, de modo particularmente preferido, entre 10 e 30 kPa (0,1 e 0,3 bar). Temperaturas preferidas estão entre 190 e 250°C e, de modo particularmente preferido, entre 200 e 230°C. A relação molar de hidrogênio para glicerol (alimentação poli-hídrica preferida) é, de preferência, próxima a 0,1. Cobre-cromo é o catalisador preferido dessa conversão.

[0228] Reações que favorecem a formação de propilenoglicol de acetol no segundo reator 1615 são pressões moderadas e temperaturas baixas, com ampla quantidade de hidrogênio. As pressões estão, de preferência, entre 0,12 e 50 mPa (1,2 e 500 bar) e, de modo particularmente preferido, entre 0,2 e 3 mPa (2 e 30 bar). Temperaturas preferidas estão entre 140 e 220°C e, de modo particularmente preferido, entre 160 e 200°C. A relação molar de hidrogênio par glicerol (alimentação poli-hídrica preferida) é, de preferência, de entre 1,0 e 1000 e, de modo particularmente preferido, entre 1,2 e 15. Cobre-cromo é um bom catalisador para essa conversão, mas outros são bons e tem vantagens sobre cobre cromo (tal como rutênio).

[0229] Uma outra vantagem desse processo sobre a técnica anterior é a necessidade reduzida de reciclar hidrogênio. Em fases de gás da técnica anterior são necessárias estequiometrias de hidrogênio mais altas para evaporar glicerol. Nas modalidades desta invenção, pressões mais baixas são usadas para evaporar glicerol para o primeiro reator. No segundo reator, acetol é consideravelmente mais volátil

do que seria o glicerol, e pouco ou nenhum hidrogênio é necessário para a evaporação – hidrogênio é otimizado para conversão no segundo reator 1615 e para considerações gerais de processo, amplamente independente de introduzir materiais na fase gasosa para reação no segundo reator 1615.

[0230] Durante a conversão de glicerol para propilenoglicol, é necessária uma conversão altamente seletiva para viabilidade comercial. Os maiores progressos para alcançar alta seletividade são obtidos com catalisador e temperatura. Para a conversão de glicerol em propilenoglicol, esses parâmetros podem ser otimizados para obter seletividades de mais de 80%.

[0231] Esses exemplos referem-se à otimização de parâmetros mais sutis, tais como concentração, teor de água, pressão, operação isotérmica e tempo de permanência, para obter seletividade acima de 90%. Dados revelam que baixas concentrações são importantes para reduzir subprodutos, com formação baseada em mecanismos de reação de segunda ordem. Água é importante para reduzir reações de desidratação e ajuda, indiretamente, a manter uma operação mais isotérmica.

[0232] Petróleo é uma mistura diversa de hidrocarbonetos com respectivas sínteses químicas, altamente baseadas em separações, para conversões relativamente não seletivas. Em contraste, muitas matérias-primas de biomassa têm composições químicas mais uniformes, com respectivas oportunidades de ter conversões mais seletivas durante a síntese química. Glicerol é um exemplo de uma substância química que pode ser isolado de óleos vegetais a uma alta pureza, com processamento relativamente mínimo.

[0233] A reação química da conversão de glicerol em propilenoglicol (PG) é obtida através de um intermediário reativo (acetol). Primeiramente, glicerol é desidratado para formar acetol e depois desse acetol é hidrogenado em uma outra etapa de reação para produzir propilenoglicol,

tal como ilustrado pelo esquema de reação 1701 na figura 17.

[0234] Na formação de propilenoglicol, reações concorrentes podem existir, que consomem glicerol e acetol, bem como reações subsequentes, que consomem propilenoglicol. Para essa reação sobre cobre-cromo a 220°C, a reação de glicerol para propilenoglicol obtém uma alta seletividade para propilenoglicol, enquanto apresenta pouca seletividade para etilenoglicol e outros subprodutos desconhecidos, em condições ótimas.

[0235] Nesse exemplo e voltado para o objetivo de otimizar a produção de propilenoglicol, foi avaliada a identificação de tendências à geração de subprodutos. O impacto de temperatura, concentração de água e pressão de hidrogênio também foi estudado.

[0236] Mais detalhadamente, o reator de camada compacta para produzir propilenoglicol de glicerol por meio de reação de fase de vapor catalítica de camada compactada inclui uma zona de reação catalítica, um evaporador de glicerol e um condensador de troca de calor. Seiscientos e cinquenta gramas de catalisador de cobre-cromo previamente reduzido, comprado de Engelhard Corporation (Alyria, Ohio) foram carregados na zona de reação catalítica para produzir propilenoglicol como produto principal. O reator tem um comprimento de 243,84 cm (8 pés), com um diâmetro externo de 1,90 cm (0,75 polegadas), equipado com pilhas termelétricas. A figura 18 ilustra o reator de camada compactada 1800. Um evaporador (não mostrado) precede o reator 1800, onde o reagente líquido é evaporado, quando está em contato com hidrogênio. Um condensador (não mostrado) depois dos reatores coleta líquido para análise de GC. Um banho de óleo circulante 1802 mantém a temperatura de reação –tanto aquecimento como resfriamento, conforme necessário, através de óleo térmico 1804, 1806.

[0237] Propilenoglicol e sete subprodutos desconhecidos, que estão presentes na concentração mais alta, foram selecionados para realizar o

estado, onde foram estudadas as tendências em relação à produção de propilenoglicol e condições de operação da reação. Os sete subprodutos não especificados 8.74, 8.78, 9.11, 9.15, 9.28, 9.32 e 9.405 são designados como o tempo de retenção mostrado no cromatograma de gás. O resultado mais recente do laboratório sobre a identificação do subproduto indica que o pico 9.11 foi identificado como etilenoglicol (EG). Fatores que são levados em consideração na reação são pressão e temperatura de operação. As reações foram realizadas a 0,1, 0,2 e 0,4 mPa (1, 2 e 4 bar) em um reator de corrente de camada compactada de fase de vapor. A temperatura de reação varia de 180 a 240°C.

[0238] Para avaliar adequadamente esses subprodutos desconhecidos, foi usado um cromatógrafo de gás da Hewlett-Packard 6890 (Wilmington, DE), equipado com um detector de ionização de chama, para analisar os produtos acabados e coletar os dados. O cromatograma e dados de percentagem de área gerados pelo cromatógrafo de gás foram usados para preparar os gráficos usando Microsoft Excel. Subprodutos desconhecidos foram comparados em relação de padrão interno (IS) e áreas de pico de propilenoglicol. Todas as reações foram realizadas no reator de camada compacta de fase de vapor, com uma razão de alimentação de glicerol de 100 g/h e uma razão de vazão de hidrogênio de 5 l/min.

[0239] A tabela 42 resume condições de reação e conversões de reação com o propósito de avaliar o impacto de água e hidrogênio sobre a qualidade do produto. Qualidades de produto mais altas têm relações mais altas de produtos desejados divididos por subprodutos. Tanto acetol como propilenoglicol são produtos desejados. Em todos os casos, teores de água mais altos forneceram relações aperfeiçoadas.

[0240] Na conversão de glicerol em propilenoglicol sobre catalisador de cobre-cromo, os rendimentos ótimos são obtidos a 200-220°C. Muitas investigações prévias de cobre-cromo nessa aplicação a temperaturas

mais altas revelaram rendimentos muito baixos, devido à reação excessiva. A relação de produtos desejados para subprodutos, na ausência de hidrogênio, revela seletividades mais altas a temperaturas baixas.

[0241] Interessantemente, a uma vazão de hidrogênio zero é formado propilenoglicol. Acredita-se que o acetol está removendo hidrogênio do glicerol para produzir propilenoglicol. Isso também explica (em parte) os subprodutos mais altos em relação a reações quando hidrogênio está presente.

[0242] Uma anomalia no conjunto de dados é a comparação de relações de produto a 75% de glicerol a 2-3 l/m de hidrogênio. Nesse caso, a relação de subprodutos de produtos desejados parece ser melhor a 260°C (relação de 3.4) do que a 230°C. Essa anomalia pode ser explicada, em parte, por desvio experimental, especialmente com relação à vazão de hidrogênio – o medidor de vazão de hidrogênio simplesmente não estava muito preciso a essas vazões de hidrogênio baixas (por conseguinte, citadas como um âmbito de 2-3 l/min, em vez de um único valor). Além disso, a essas condições, a quantidade de subprodutos é muito alta. Erros também se acumulam ao tentar integrar dezenas de picos de subproduto pequenos. As condições com essas grandes quantidades de formação de subprodutos (relações de menos de 10) podem não ser de interesse comercial.

Tabela 42. Impacto de água sobre a reação

			Área de pico (dividida por 1000.000)				
Glic.	T em C	H2 (l/min)	Acetol	PG	EG	Total de subprodutos	Relações
Propilenoglicol 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	<b>5.6</b>
Propilenoglicol de glicerol							

			Área de pico (dividida por 1000.000)				
Glic.	T em C	H2 (l/min)	Acetol	PG	EG	Total de subprodutos	Relações
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

[0243] As reações incluem corrente de fase gasosa através de um reator com DI de 1,27 cm(0,5 polegadas), carregado com cerca de 85g de catalisador de cobre-cromo, com razões de alimentação de glicerol (ou acetol) de cerca de 200 g/h. As abreviaturas incluem, glic., H2, PG e EG, para glicerol, hidrogênio, propilenoglicol e etilenoglicol. A percentagem de glicerol é a percentagem de glicerol na alimentação de líquido, com o restante de água, exceto que a alimentação era uma mistura de acetol e água.

[0244] A figura 19 ilustra como a água aperfeiçoa a seletividade. Razões de vazão de hidrogênio mais altas também aperfeiçoam a seletividade do produto. A concentrações de alimentação de glicerol mais baixas, o impacto da vazão de hidrogênio é menor. Acredita-se que isso se deve à sensibilidade do subproduto à temperatura de reação. A temperaturas mais altas, formam-se mais subprodutos. O processo de hidrogenólise é altamente exotérmico, e, desse modo, o calor sensível tanto do hidrogênio como da água reduz aumentos de temperatura exotérmicos. Quando mais água está presente na alimentação, a finalidade secundária de hidrogênio como moderador de calor fica menos importante.

[0245] Também é sabido que muitos dos subprodutos são oligo-

méricos em natureza. A reação de formação de oligômeros é de segunda ordem e, desse modo, a diluição com água tende a reduzir sua formação. Acredita-se que a diluição com água e capacidade de calor contribuem para a formação reduzida de subprodutos.

[0246] Um terceiro mecanismo para os benefícios da água está relacionado à sua capacidade de inibir as reações de desidratação, quando essas reações de desidratação estão limitadas em equilíbrio. No caso da formação de acetol, a reação de desidratação não está limitada em equilíbrio e, desse modo, a água não tem um impacto negativo sobre a desidratação de glicerol. Mas, a formação de alguns subprodutos pode estar limitada em equilíbrio e a água pode inibir sua formação. Uma prova mais definitiva desse terceiro mecanismo não é possível usando esses dados, devido ao outro impacto da água e à falta de conhecimento sobre a maioria dos subprodutos.

[0247] As reações com acetol em vez de glicerol como a alimentação (vide tabela 43) acrescentam um esclarecimento adicional sobre o mecanismo da formação de subprodutos. Mesmo a altas razões de vazão de hidrogênio, quando acetol é usado como alimentação, a geração de subprodutos aumenta.

[0248] A principal diferença entre as operações das tabelas 42 e 43, a razões de vazão de hidrogênio de 5 l/min é que acetol está presente a concentrações mais altas por um tempo mais longo quando ele é usado como alimentação. Isso corrobora a conclusão que subprodutos são formados, principalmente, de substrato de acetol. Quanto mais alta for a concentração média de acetol presente, tanto mais subprodutos se formam.

[0249] As duas condições que resultam na concentração de acetol média mais alta durante a reação são quando acetol é usado como alimentação (tabela 43) e quando não há hidrogênio presente (último conjunto de dados na tabela 42). Esses dois conjuntos experimentais



resultaram na relação mais baixa de produtos desejados para subprodutos. Acetol é mais reativo e, desse modo, estando presente por mais tempo (em comparação com glicerol) resulta em mais formação de subprodutos.

[0250] Os dados da tabela 43 também revelam a ausência da formação de etilenoglicol quando acetol é usado como alimentação. Isso indica que etilenoglicol é produzido diretamente da reação com glicerol, em oposição à reação com acetol ou propilenoglicol.

Tabela 43. Reações a condições similares às da tabela 42, exceto com acetol como alimentação do reator em vez de glicerol.

			Área de pico (dividida por 1000.000)				
Glic.	T em C	H2 (l/min)	Acetol	PG	EG	Total de subprodutos	Relações
Propilenoglicol de acetol. *Indica o percentual de acetol na alimentação de água							
100%	230	5	1399	2082	0	913	3.8
75%	230	5	1209	1554	0	581	4.8
50%	5	905	1276	0	365	6.0	
25%	230	5	966	1305	0	322	7.0

[0251] As tendências na produção de etilenoglicol também são evidentes na tabela 42. Essas tendências são mais bem exemplificadas pelo traçado de etilenoglicol versus os produtos desejados na figura 20. A razões de vazão de hidrogênio mais altas, quantidades relativas maiores de etilenoglicol são produzidas. Isso esclarece adicionalmente que etilenoglicol pode ser produzido de uma reação de hidrocraqueamento com glicerol. Embora hidrogênio tenha um impacto mínimo sobre o grau de desidratação de glicerol para acetol, pressões de hidrogênio mais altas aumentam especificamente o grau de hidrocraqueamento de glicerol.

[0252] Às condições dessas reações (0,1 mPa(1 bar)), a quantidade de etilenoglicol que é produzida é bastante baixa (menos de 1%). A

pressões parciais de hidrogênio mais altas, outros informaram etilenoglicol a 10% ou rendimentos mais altos. Uma observação geral, com base em dados além dos presentes nesse documento, sugere que para as reações de fase gasosa existem vantagens limitadas para operar a pressões maiores do que cerca de 2 mPa(20 bar), devido à geração aumentada de etilenoglicol.

[0253] Os dados na tabela 42 indicam que mais etilenoglicol é formado a temperaturas baixas do que a temperaturas elevadas. A algumas condições, o etilenoglicol estava abaixo de limites detectáveis. Embora dados insuficientes estejam disponíveis para explicar essa tendência, é possível que a temperaturas mais elevadas, o etilenoglicol seja formado e rapidamente continuasse a reagir para outros produtos, incluindo componentes que são consideravelmente mais voláteis do que etilenoglicol.

#### Reação de Glicerol para Propilenoglicol

[0254] A figura 21 apresenta o efeito de temperatura sobre produção de propilenoglicol de glicerol a pressões diferentes. Os resultados indicam que à medida que a temperatura de reação diminui de 240 para 220°C, há um aumento na produção de propilenoglicol. Também, mais propilenoglicol foi produzido a pressões de sistema mais altas.

[0255] Foi observado que o subproduto 9.11 (etilenoglicol) (vide figuras 22 e 23) é o único subproduto estudado que segue a tendência da produção de propilenoglicol – a formação de etilenoglicol aumenta com temperatura em diminuição e produção de propilenoglicol em crescimento. À medida que a temperatura de reação aumenta, há uma diminuição na formação de etilenoglicol, e mais etilenoglicol é produzido a pressões elevadas.

[0256] Deve ser observado que diferentes eixos x nas figuras 20 e 23 ilustram tendências diferentes. Pressões de hidrogênio elevadas favorecem a formação de etilenoglicol, em comparação com a soma

de acetol e propilenoglicol. Essas mesmas pressões elevadas mudam o equilíbrio de acetol para propilenoglicol e, desse modo, sobre um âmbito de temperatura moderado, a formação de propilenoglicol é favorecida em relação a etilenoglicol.

[0257] Para a produção comercial, acetol pode ser reciclado para extinção, que deve ser considerada ao identificar condições de processo ótimas. Também, a pressões de hidrogênio acima de cerca de 2 mPa(20 bar), essencialmente todo o acetol é mudado para propilenoglicol (a 220°C) e, desse modo, a pressões mais altas do que cerca de 2 mPa (20 bar), a formação de etilenoglicol é favorecida em relação à formação de propilenoglicol.

#### Reação de Acetol para Propilenoglicol

[0258] O efeito de temperatura (180 a 240°C) sobre a conversão de acetol em propilenoglicol a três pressões diferentes (0,1, 0,2 e 0,4 mPa(1, 2 e 4 bar)) é apresentado na figura 24. Essa figura indica que mais propilenoglicol é produzido a temperaturas de reação baixa e esse comportamento é evidente em cada um dos três níveis de pressão. Também foi observado que mais propilenoglicol é produzido a pressões elevadas. Na reação de acetol para propilenoglicol, mais propilenoglicol é produzido a temperaturas baixas e pressões elevadas. O resultado dessa reação é similar à reação de glicerol para propilenoglicol, tal como apresentada na figura 21.

[0259] A figura 25 reafirma que a temperaturas mais baixas mais etilenoglicol é formado. Nesse caso, a reação é com substrato de acetol. O impacto de pressões mais altas, que favorecem mais formação de etilenoglicol, é mais pronunciado nesse caso, do que para a figura 22.

[0260] Com base nas experiências precedentes, os fatores principais que produzem impacto sobre subprodutos incluem, mas não estão limitados a: escolha do catalisador, temperatura da operação, tempo de permanência, pressão baixa demais de hidrogênio (remoção),

pressão de hidrogênio alta demais (hidrocraqueamento), água (para a desidratação, controla temperatura), concentração (reduz mecanismos de segunda ordem).

[0261] Em conclusão, para as reações de glicerol para propilenoglicol e acetol para propilenoglicol, a temperaturas mais altas a formação de subprodutos tem uma dependência notável sobre a pressão do sistema, em contraste, a temperaturas mais baixas, a dependência da formação de subprodutos sobre a pressão é menor. Etilenoglicol é o único subproduto que segue a tendência da produção de propilenoglicol e é, provavelmente, produzido diretamente de glicerol.

[0262] Para a reação total de produzir propilenoglicol de glicerol, a operação à temperatura baixa e pressão elevada resulta em um rendimento mais alto de propilenoglicol, devido ao equilíbrio da reação na segunda etapa de reação (vide capítulo 8). Perfis de concentração dos subprodutos sugerem que as condições de operação preferidas para converter glicerol em propilenoglicol, com altas seletividades, são temperaturas baixas e pressões elevadas.

[0263] O processo inclui uso em configurações de reator apropriadas, tal como o equipamento de processo descrito acima.

[0264] Os versados na técnica entendem que a descrição precedente ensina a título de exemplo, não por limitação. Os meios descritos apresentam métodos e materiais, a título de exemplo, e não podem ser interpretados estreitamente para impor limitações indevidas sobre a invenção. Entende-se, ainda, que a escolha de substâncias químicas e condições de reação pode ser modificada por alguém versado na técnica, sem afastar-se do espírito desta invenção.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para converter glicerol em propilenoglicol com alta seletividade, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(a) por um material que contém glicerol em contato com um catalisador, que é capaz de hidrogenar glicerol, a fim de formar uma mistura de reação;

(b) reagir a mistura de reação sob uma primeira condição para reação, para desidratar o glicerol, com a formação resultante de acetol como componente principal de um primeiro produto de reação, sendo que a referida primeira condição inclui um temperatura dentro de um âmbito de 150°C a 250°C e uma pressão dentro de um âmbito de 0,02 bar a 25 bar e na presença de hidrogênio em uma quantidade suficiente para impedir que o acetol elimine o hidrogênio de outros materiais de hidrocarbonetos na mistura de reação, mas menos do que o necessário para converter o acetol em outros produtos ou para formar etilenoglicol a partir do glicerol;

(c) separar o acetol formado na etapa (b) dos outros componentes no primeiro produto de reação para formar um fluxo rico em acetol; e;

(d) reagir o fluxo rico em acetol da etapa (c), sob uma segunda condição, para formar um segundo produto de reação que compreende propilenoglicol, em que a segunda condição inclui uma temperatura dentro de uma faixa de 140 ° C a 220 ° C, uma pressão dentro de uma faixa de 1,2 bar a 500 bar e uma presença de hidrogênio em uma razão molar de hidrogênio para glicerol que está entre 1 a 1000 (1: 1 a 1000: 1).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que mais de 50% (em peso) do segundo produto de reação é propileno glicol.

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

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida primeira condição tem a razão molar de hidrogênio para glicerol em uma faixa de 0,1 a menos de 1 (1:10 a menos de 1:1).

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a primeira condição de temperatura está dentro de um âmbito de 190°C a 250°C, a primeira faixa de pressão de condição é de 0,05 bar a 1,2 bar, e a primeira condição de presença de hidrogênio é tal que a razão molar de hidrogênio para glicerol é menor que estequiométrica.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a primeira condição de temperatura está dentro de um âmbito de 200°C a 230°C, a primeira condição de pressão está dentro de uma faixa de 0,1 bar a 0,3 bar, e a primeira condição de presença de hidrogênio é tal que a razão molar de hidrogênio para glicerol é de cerca de 0,1 (1:10).

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a segunda condição de temperatura é de um âmbito de 160°C a 200°C, a segunda faixa de pressão de condição é de 2 bar a 30 bar, e a razão molar da segunda condição de hidrogênio para glicerol está entre 1,2 a 15 (6:5 a 15:1).

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

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o fluxo rico em acetol submetido à reação da etapa

(d) é substancialmente livre de etileno glicol.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, 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 1, caracterizado 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 substancialmente separado de hidrogênio e água na etapa (c).

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

14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende, ainda, uma etapa (e), sendo que o propilenoglicol 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 propilenoglicol separado é substancialmente 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 etilenoglicol.

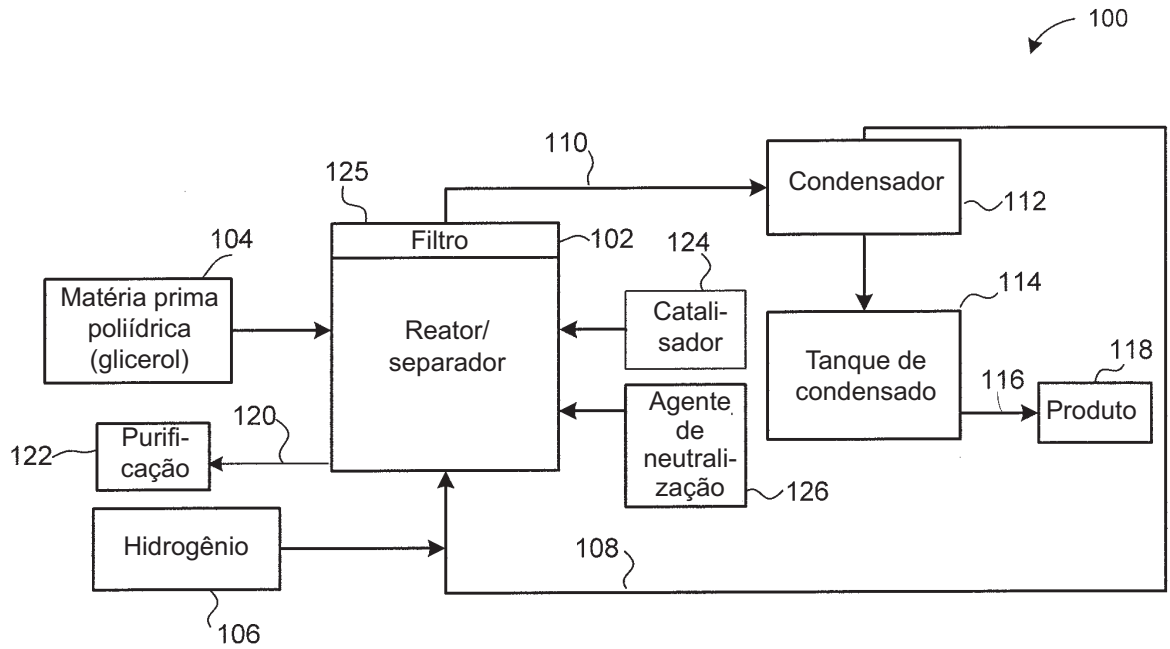


FIG. 1

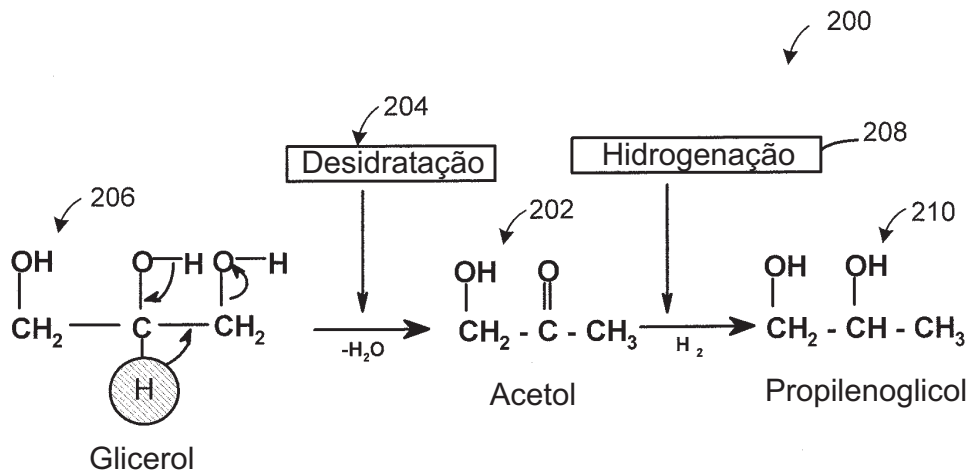


FIG. 2



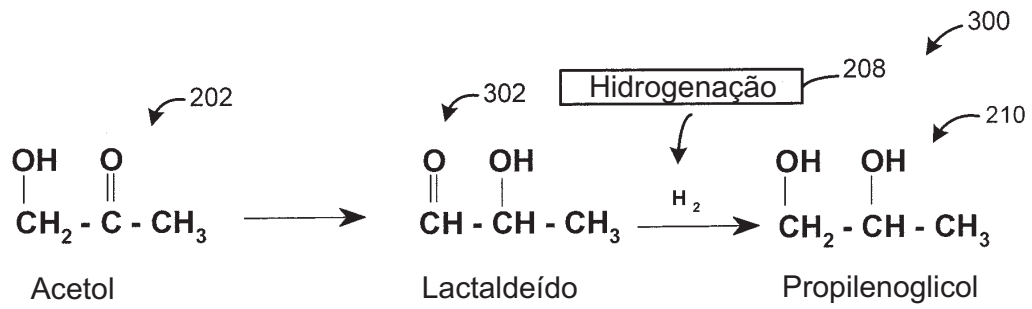


FIG. 3

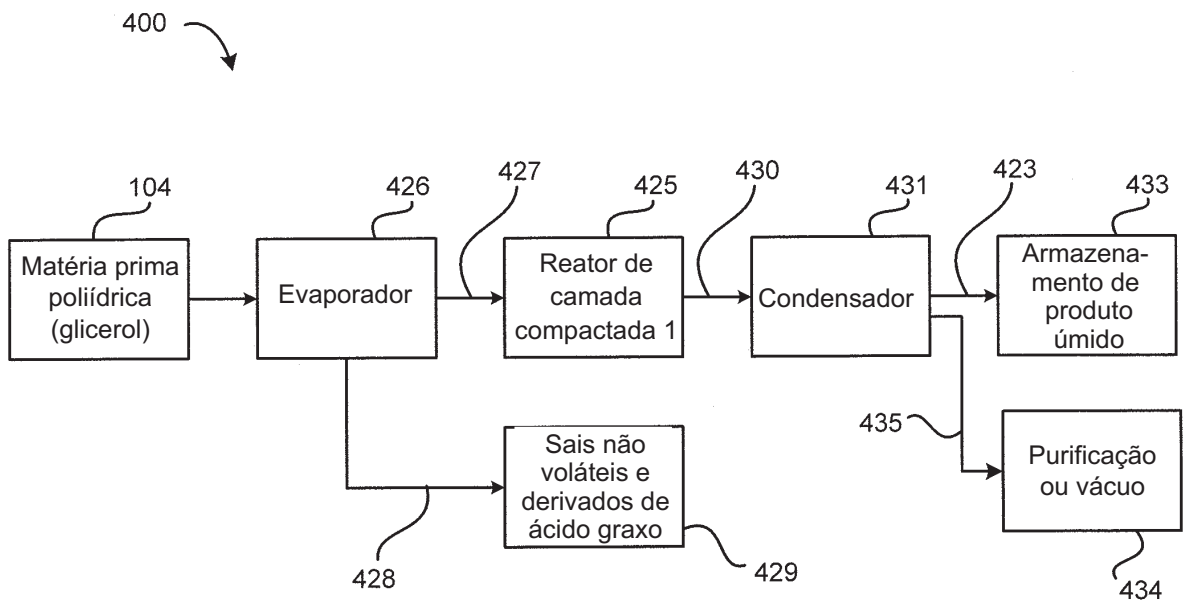


FIG. 4

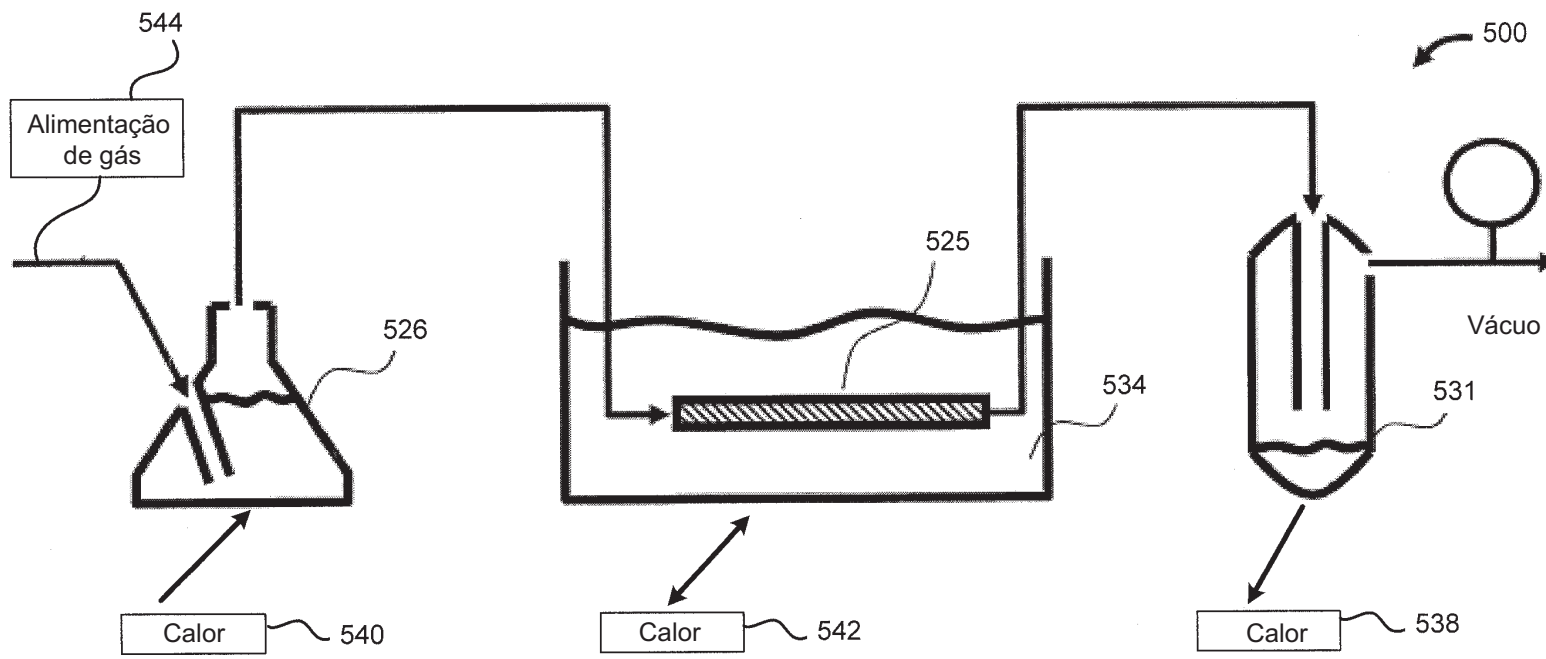


FIG. 5

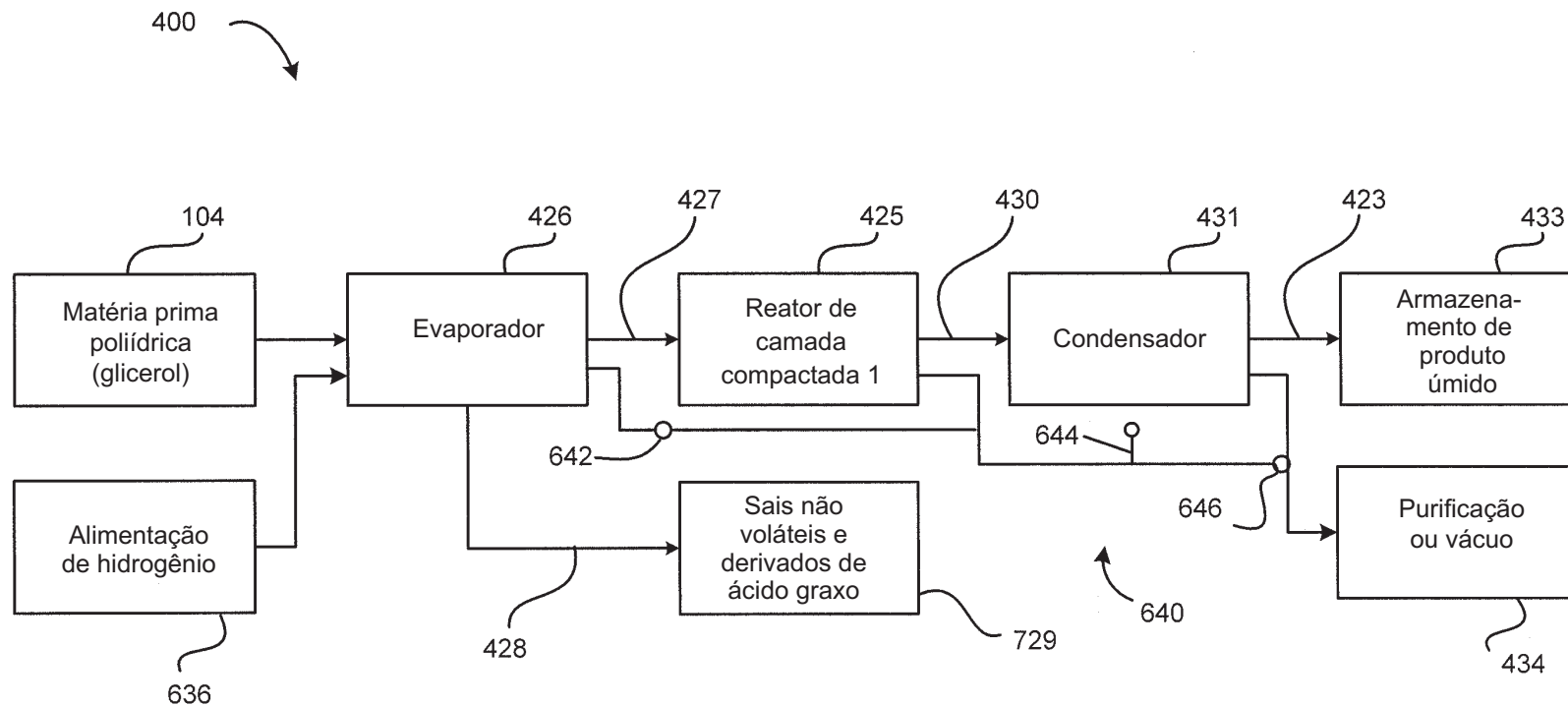
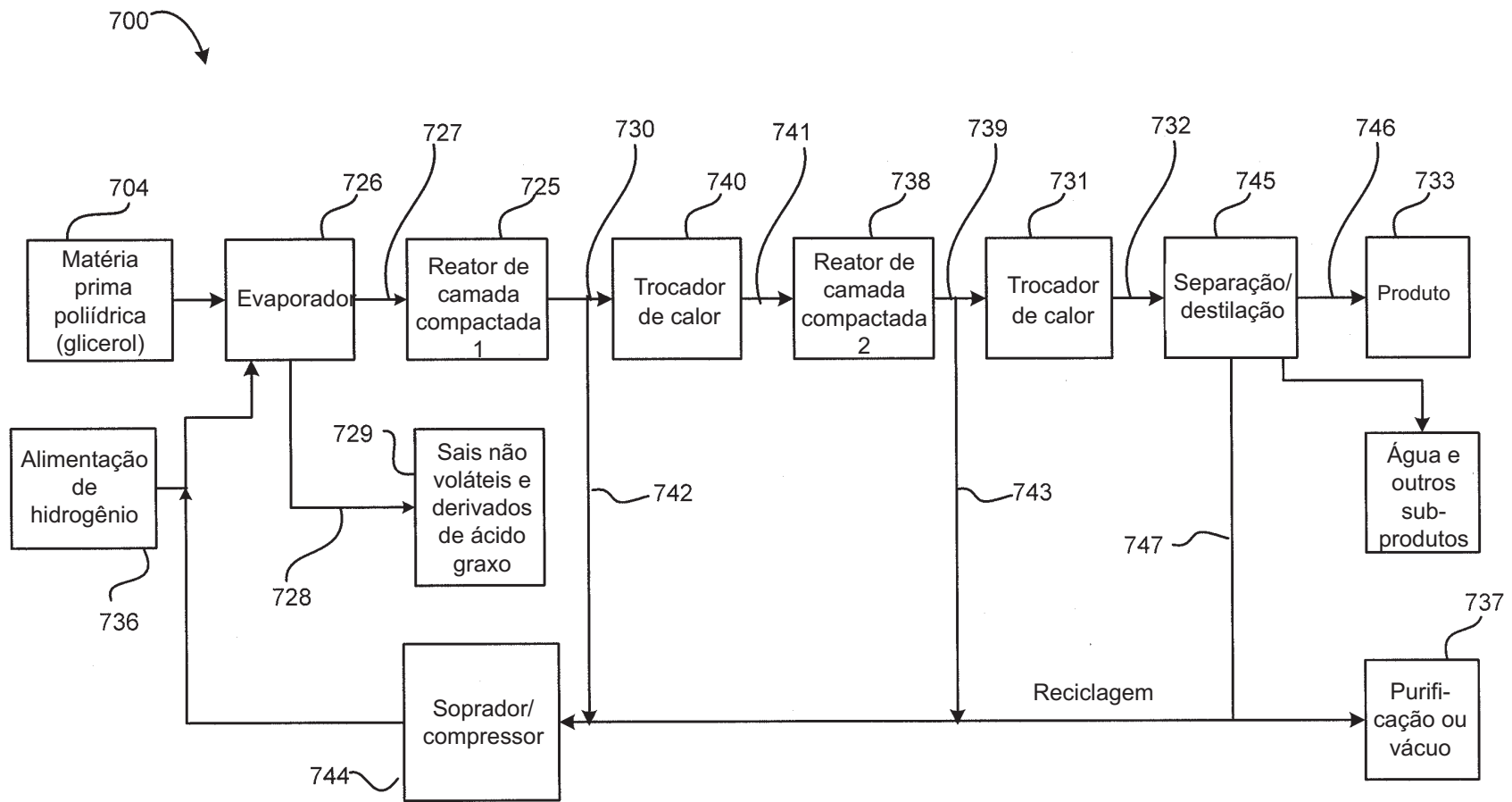


FIG. 6



5/17

FIG. 7

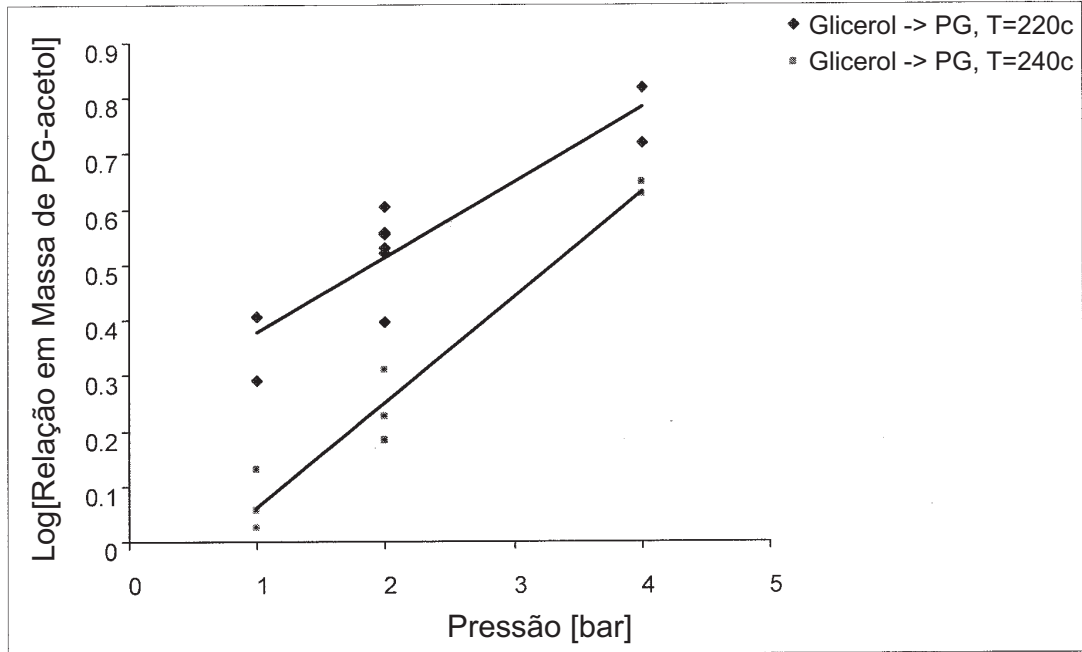


FIG. 8

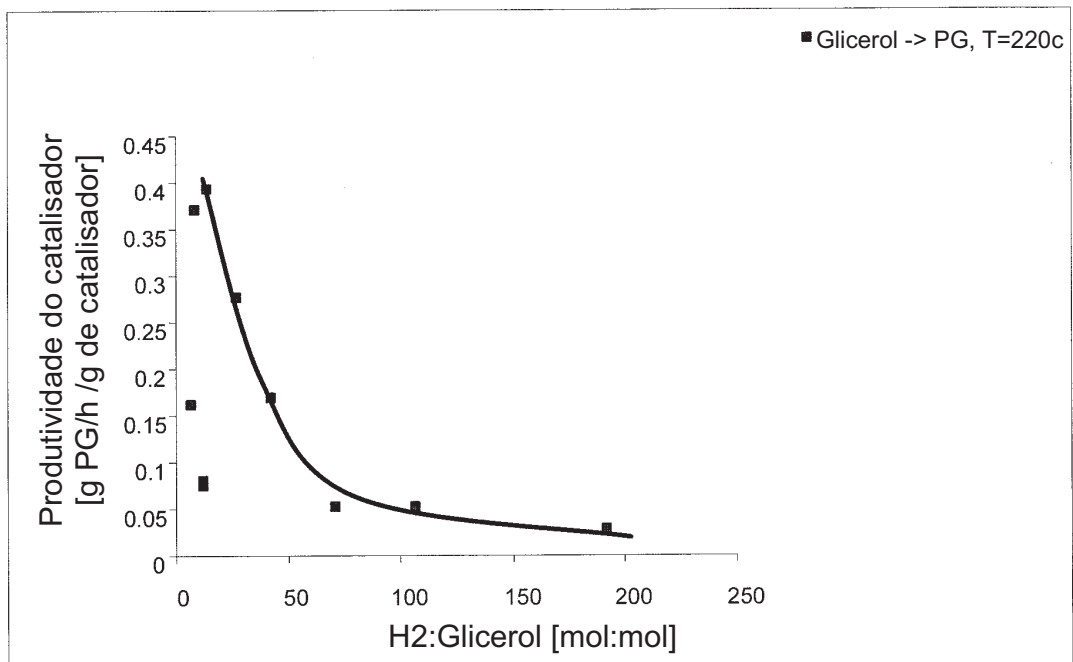


FIG. 9

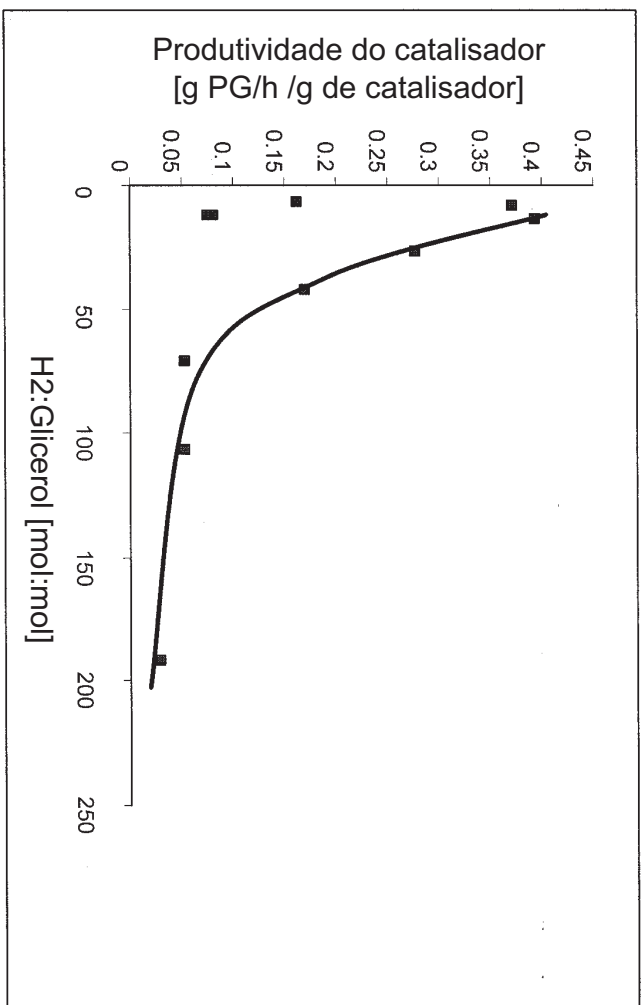


FIG. 10

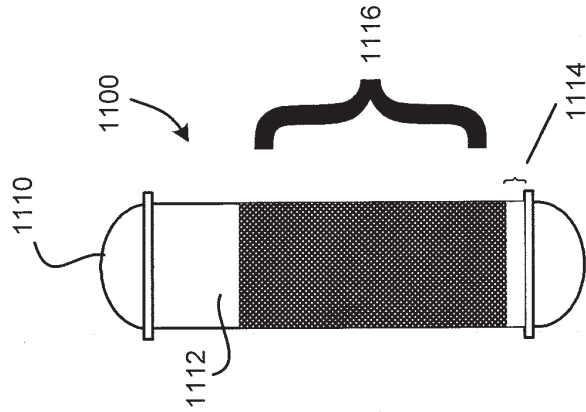


FIG. 11C

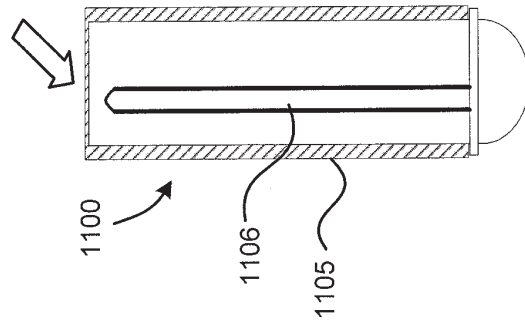


FIG. 11B

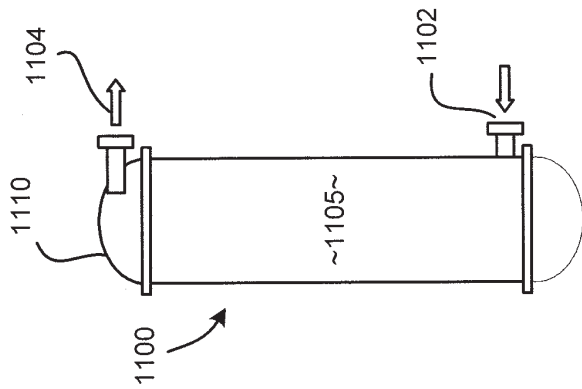


FIG. 11A

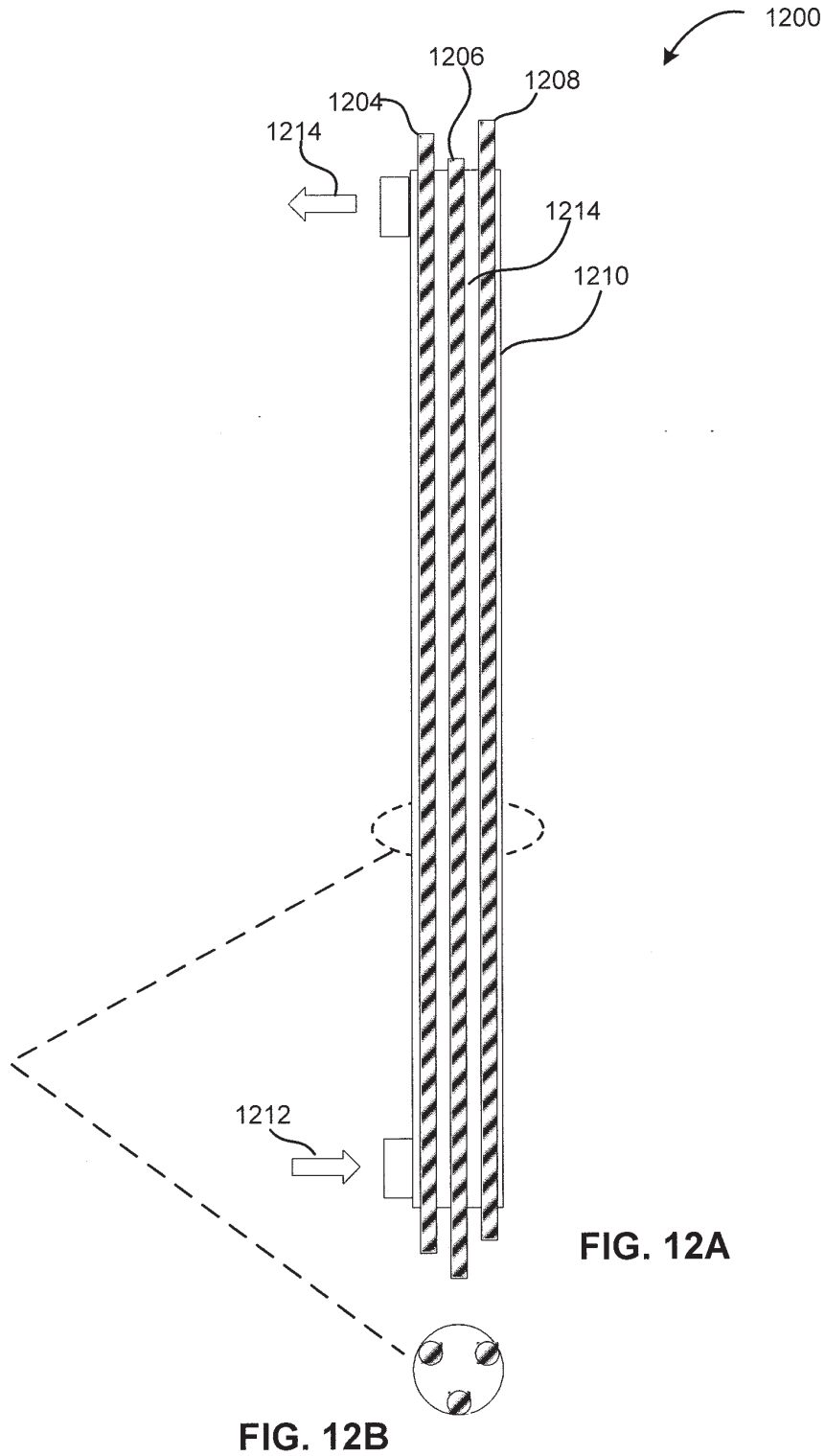


FIG. 12A

FIG. 12B



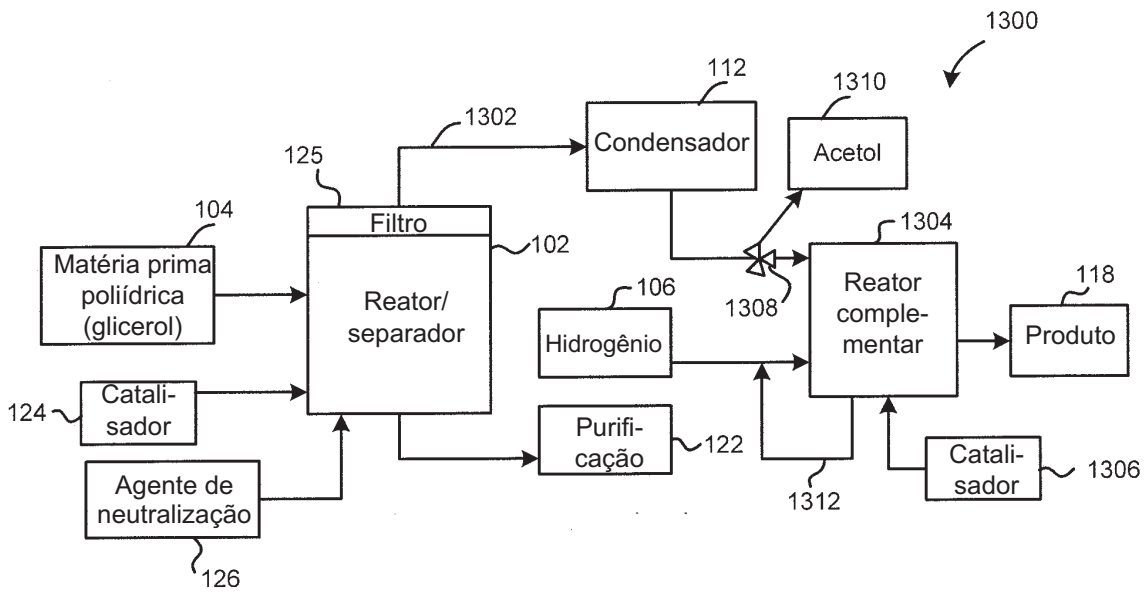


FIG. 13

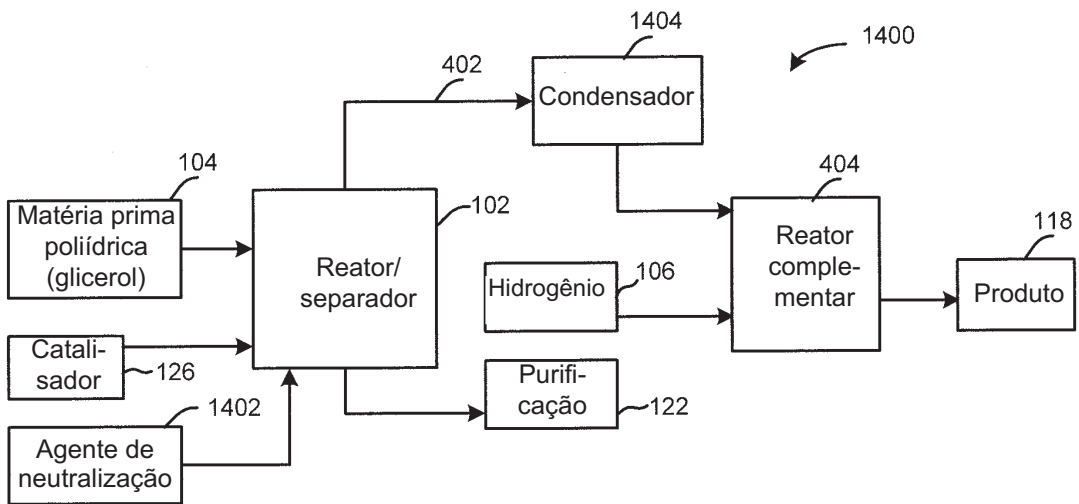


FIG. 14

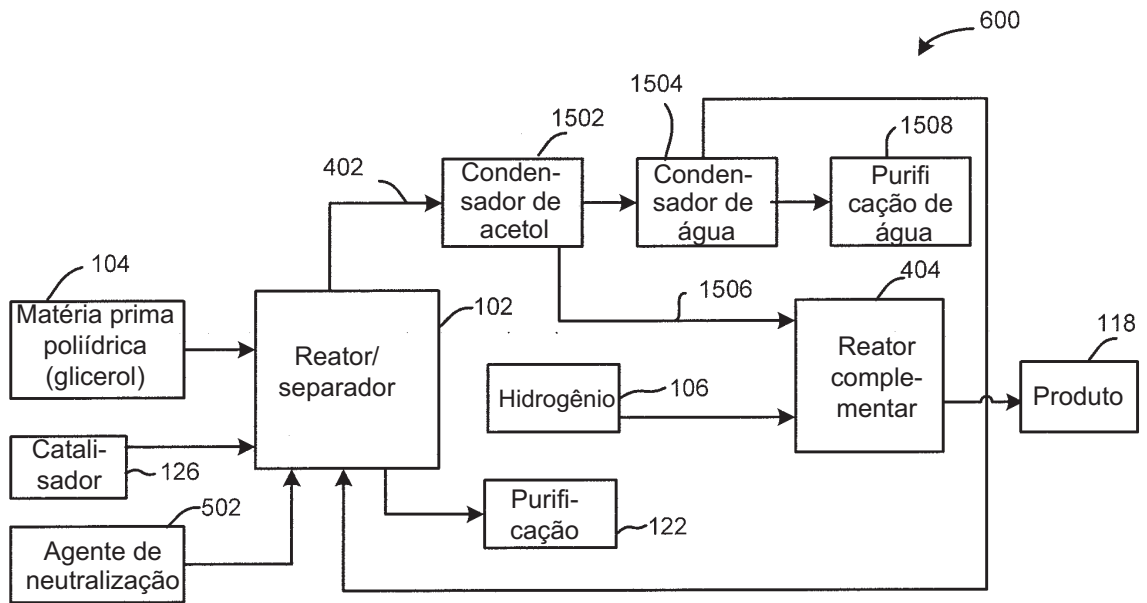
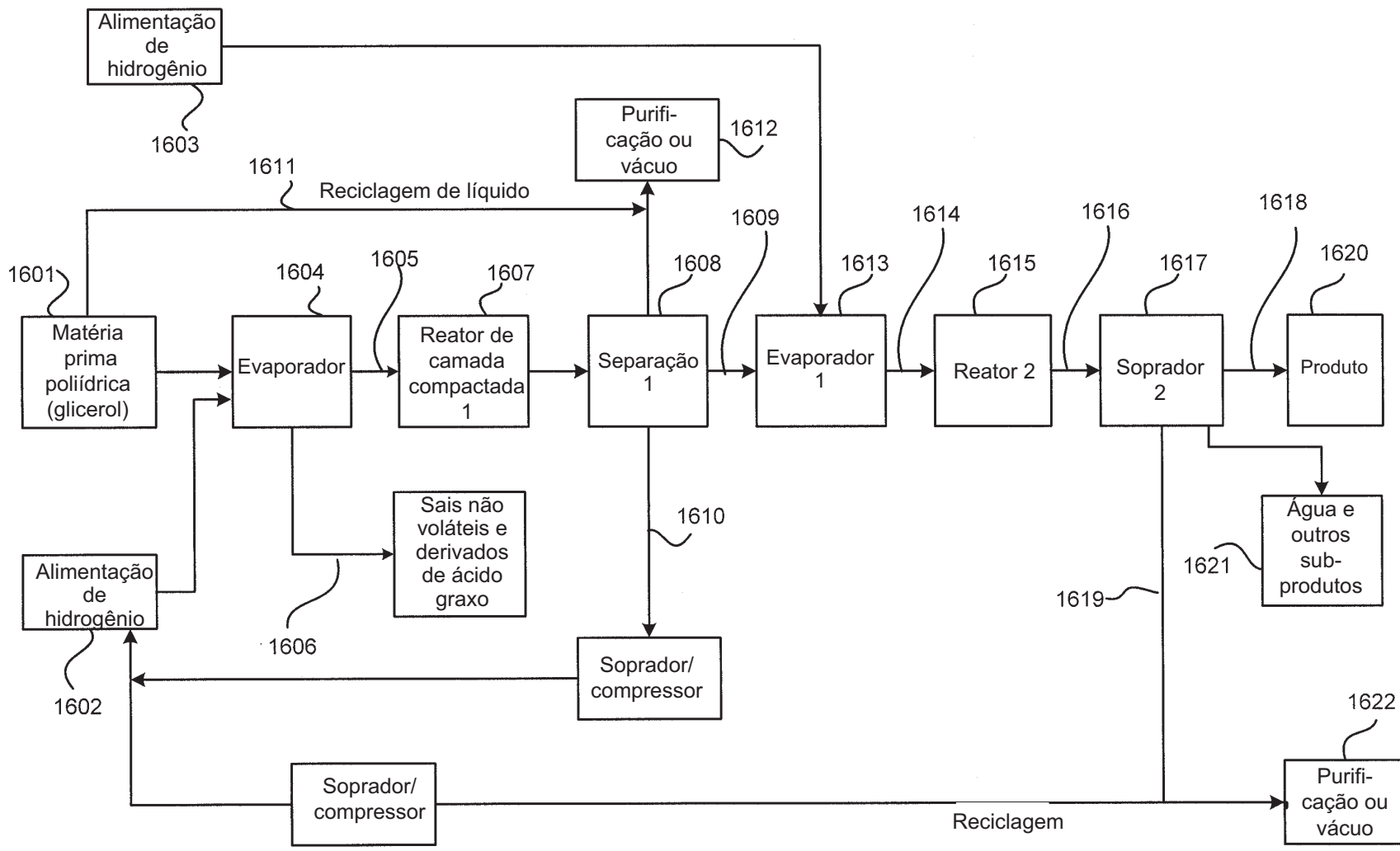


FIG. 15



12/17

FIG. 16

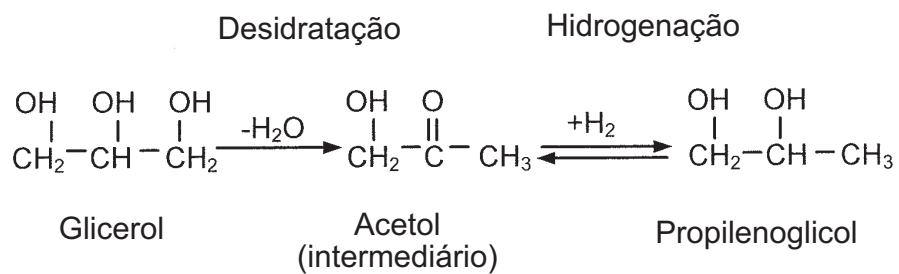


FIG. 17

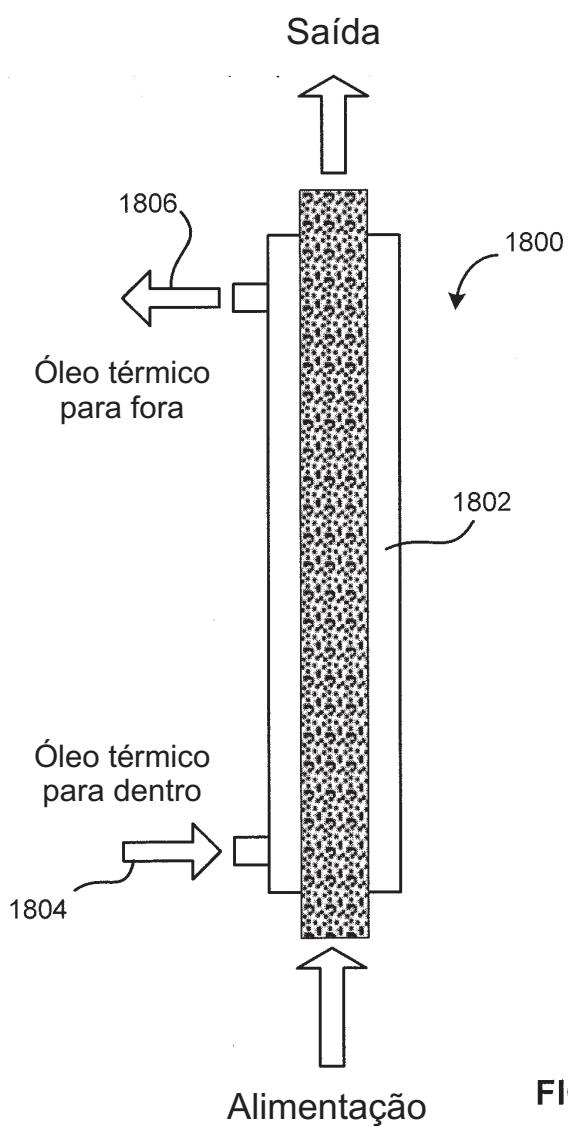


FIG. 18

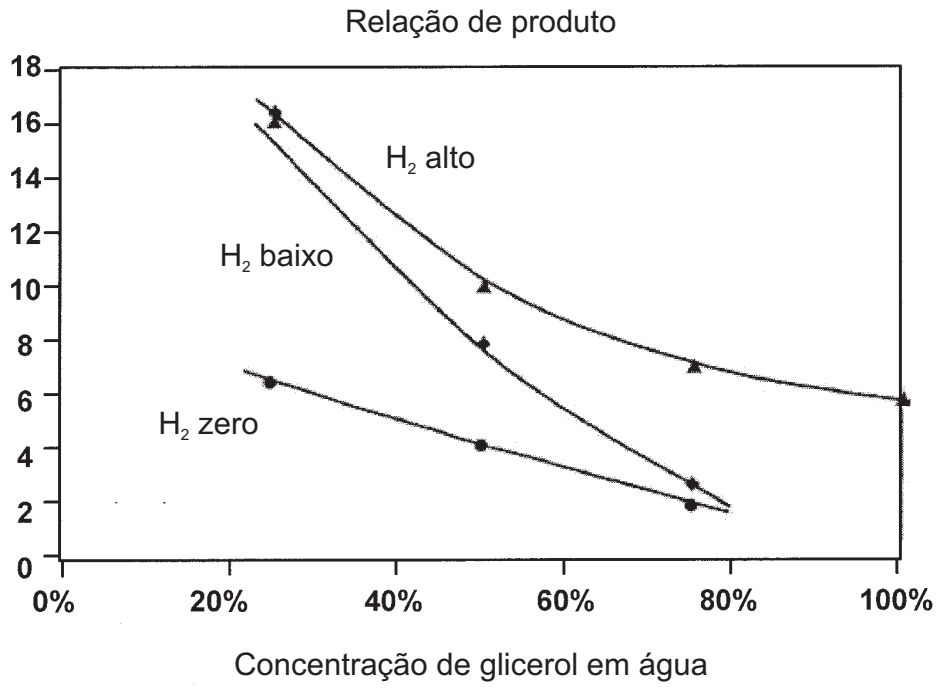


FIG. 19

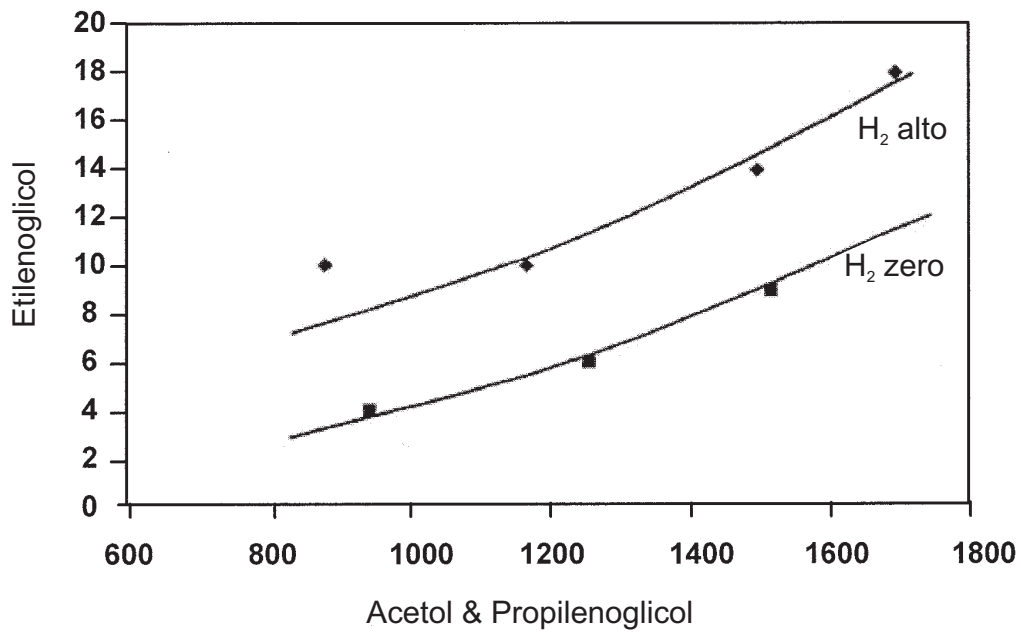


FIG. 20

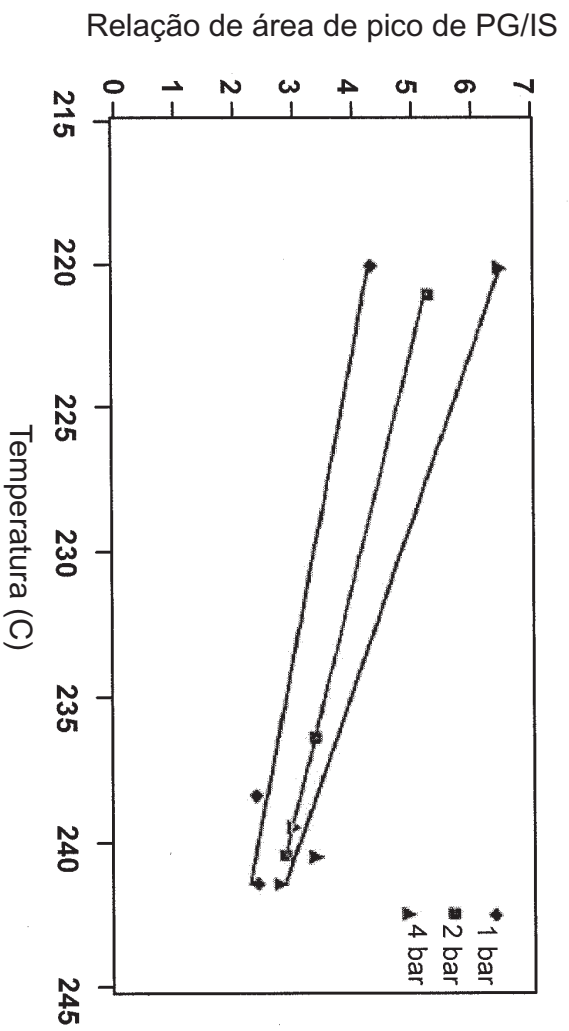


FIG. 21

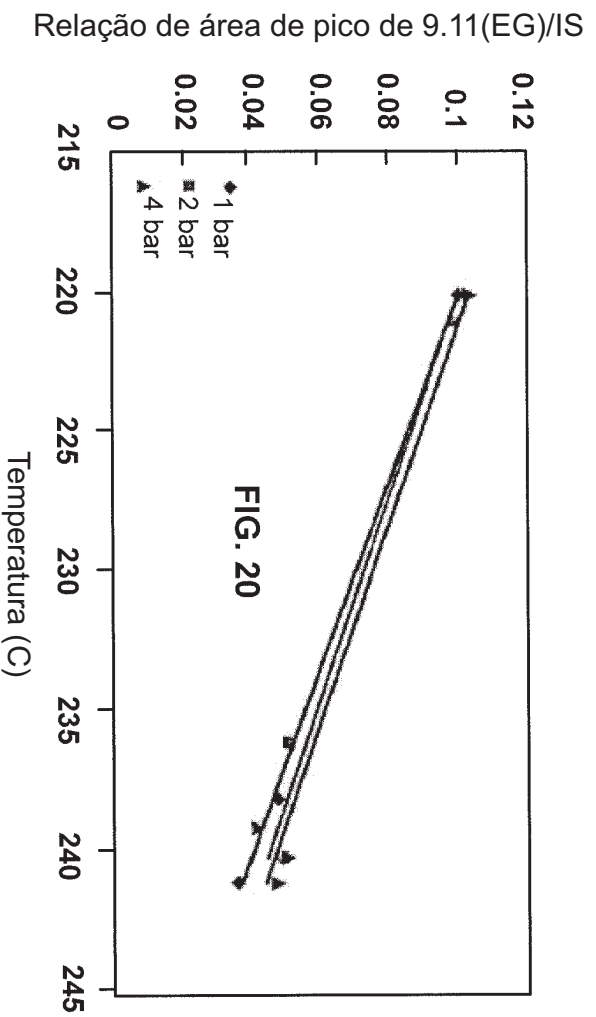


FIG. 22

Relação de área de pico de 9.11(EG)/IS

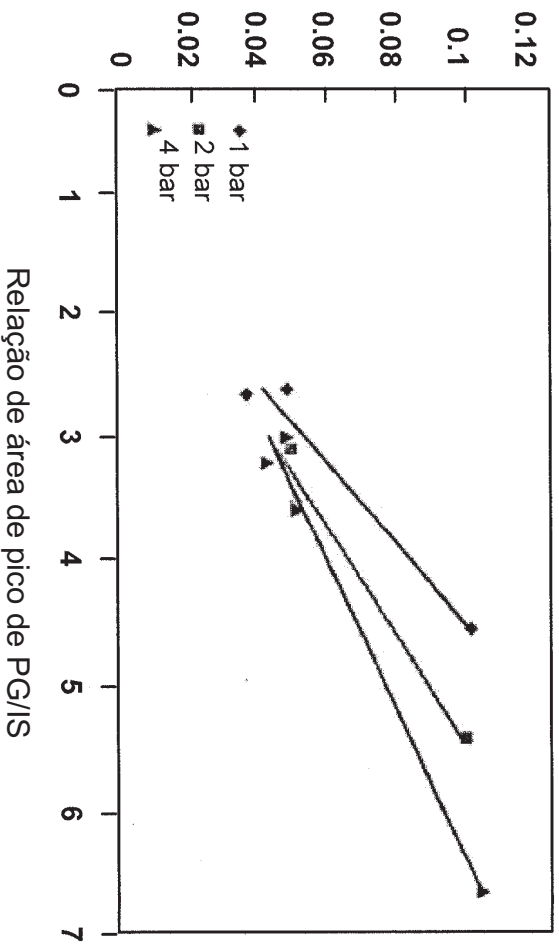


FIG. 23

Relação de área de pico de PG/IS

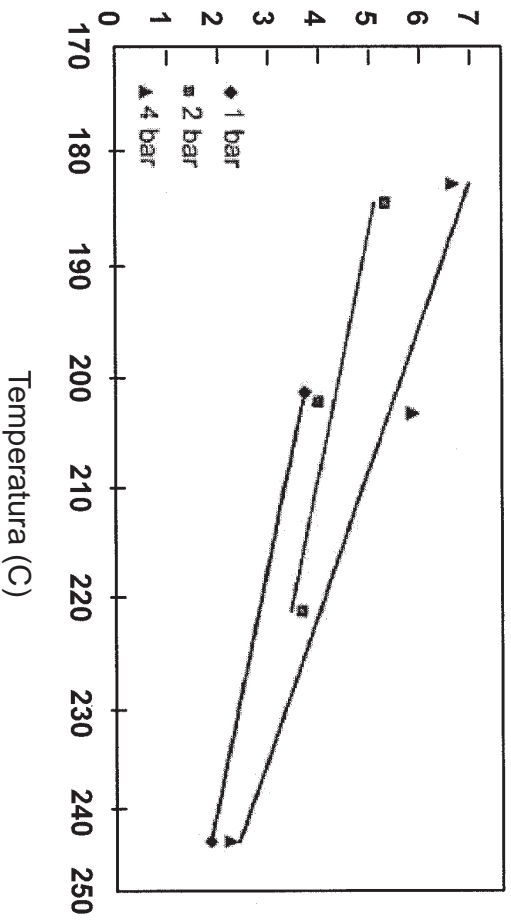


FIG. 24

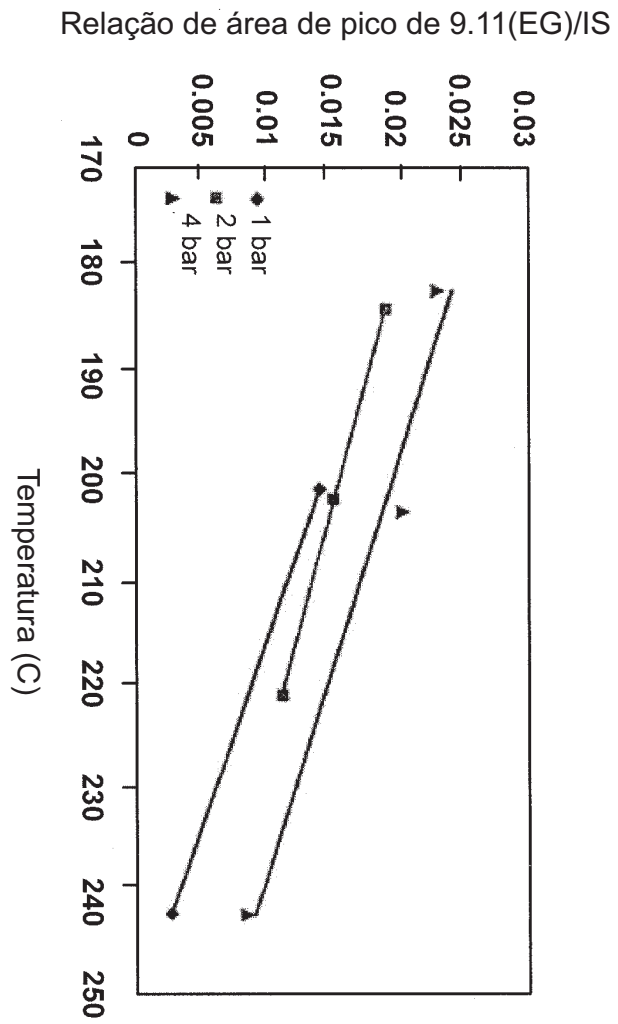


FIG. 25