

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 327**

51 Int. Cl.:

**C07C 29/141** (2006.01)  
**C07C 29/17** (2006.01)  
**C07C 31/10** (2006.01)  
**C07C 45/52** (2006.01)  
**C07C 45/62** (2006.01)  
**C07C 47/02** (2006.01)  
**C07C 47/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2008 PCT/US2008/063798**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2008 WO08144448**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2008 E 08755613 (0)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2162416**

54 Título: **Procedimiento en fase gaseosa para la producción de monoalcohol a partir de glicerol**

30 Prioridad:

**18.05.2007 US 930704 P**  
**25.01.2008 US 23816**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.03.2019**

73 Titular/es:

**BIOFUEL-SOLUTION I MALMÖ AB (100.0%)**  
**Rödclintsgatan 2 B**  
**218 73 Tygelsjö, SE**

72 Inventor/es:

**HULTEBERG, CHRISTIAN;**  
**BRANDIN, JAN;**  
**WOODS, RICHARD, ROOT y**  
**PORTER, BROOK**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 706 327 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento en fase gaseosa para la producción de monoalcohol a partir de glicerol

5 **Campo de la invención**

Se proporciona un método de producción de alcoholes de cadena corta a partir de glicerol generado como subproducto de la producción de biodiesel.

10 **Antecedentes de la invención**

15 El biodiesel es un combustible derivado de aceites vegetales o grasas animales. En uso, tiene propiedades similares al combustible diesel convencional (a base de petróleo). Una forma común de biodiesel incluye el éster metílico o éster etílico de ácidos grasos obtenidos a partir de aceite vegetal o grasa animal. Los aceites vegetales y las grasas animales son generalmente triglicéridos. El biodiesel se produce habitualmente o bien mediante la esterificación directa de ácidos grasos o bien mediante la transesterificación del aceite fuente.

20 El glicerol es un subproducto de la producción de ácidos grasos y del proceso de transesterificación usado para producir biodiesel. Dependiendo de la grasa o el aceite particular usado como fuente de biodiesel, el glicerol como subproducto puede comprender hasta aproximadamente el 9-11% en peso del material de partida.

25 Existen ya varios mercados para el glicerol como subproducto de la producción de ácidos grasos o biodiesel. El glicerol es una materia prima común en la síntesis de diversos productos químicos, y tiene varios usos en formulaciones farmacéuticas. Sin embargo, estos mercados requieren normalmente glicerol altamente purificado. Tal purificación puede ser costosa y debe realizarse en una operación a gran escala para que sea rentable. Además, a medida que aumenta el volumen de producción de biodiesel (y por tanto la producción del subproducto glicerol), los mercados existentes para el glicerol están saturándose y el precio pagado por el glicerol disminuirá, teniendo un impacto negativo sobre la economía de la producción de biodiesel.

30 Además, la necesidad de suministrar la materia prima alcoholes monohidroxilados a una instalación de producción de biodiesel, y la necesidad simultánea de sacar el producto secundario glicerol de la instalación, puede aumentar el coste del biodiesel producido y puede limitar geográficamente el emplazamiento de la instalación a aquellas ubicaciones con transporte bueno y económico así como en proximidad a los mercados del glicerol y los suministros para los alcoholes. Además, debido a que el precio pagado por el glicerol depende del uso del mismo, el  
35 emplazamiento aceptable de la instalación puede estar limitado incluso adicionalmente a las ubicaciones fácilmente accesibles para instalaciones que pagarán una prima por el glicerol, tales como instalaciones farmacéuticas, cosméticas y de cuidado personal.

40 Además, el propio transporte de los alcoholes y el glicerol es un aspecto no deseado de muchas instalaciones de biodiesel propuestas. Tal transporte aumenta el consumo de combustibles de automoción, lo que aumenta la contaminación del aire y puede conducir a otros problemas medioambientales. El uso del glicerol en el sitio como material valioso puede reducir estos problemas desafortunados con las operaciones de biodiesel convencionales.

45 Finalmente, la necesidad de suministrar alcohol monohidroxilado a partir de fuentes externas a una instalación de biodiesel significa que se necesitarán otros recursos para mantener la producción de biodiesel en esa instalación. Si, en su lugar, esta materia prima puede producirse en el sitio a partir de materiales que están fácilmente disponibles en la ubicación, se necesitarán menos recursos externos para mantener la instalación y darán como resultado una huella medioambiental más pequeña de la instalación. El documento DE 524 101 da a conocer un procedimiento para convertir alcoholes superiores en alcoholes inferiores mediante hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación modificado, habiéndose modificado el catalizador mediante la adición de un metal alcalino o un  
50 metal alcalinotérreo. Braca, G. *et al.* en *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 417 (1-2), 1991, págs. 41-49, notifican estudios de la deshidroxilación selectiva en disolución acuosa de polioles C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> y azúcares C<sub>6</sub> en presencia de catalizadores de rutenio-yodocarbonilo homogéneos, es decir la especie [Ru(CO)<sub>3</sub>I<sub>3</sub>]. Schlaf, M. *et al.* en *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40(20), 2001, págs. 3887-3890 presentan un sistema de catalizador a base de rutenio homogéneo que logra la desoxigenación reductora del sistema modelo 1,2-propanodiol a *n*-propanol con alta regioselectividad.  
55

60 El documento WO 2007/010299 se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de 1,2,3-propanotriol, también conocido como glicerol, en la fase de vapor. Más particularmente se refiere a la hidrogenación selectiva de glicerol en la fase de vapor mediante lo cual la alteración de las condiciones de procedimiento permite la selección de 1,2-propanodiol o propanoles como producto principal.

**Sumario de la invención**

65 Un uso económicamente viable para el glicerol producido como subproducto de la producción de biodiesel es altamente deseable. Se proporciona un método para convertir glicerol en alcoholes monohidroxilados, que son una

materia prima valiosa en la producción de biodiesel.

5 En un primer aspecto, se proporciona un método para convertir glicerol en alcohol monohidroxilado, comprendiendo el método hacer reaccionar una mezcla gaseosa que comprende glicerol, agua e hidrógeno en un primer lecho de reacción que comprende un sistema de catalizador heterogéneo que comprende un catalizador de deshidratación y un catalizador de hidrogenación, mediante lo cual se produce una primera mezcla reaccionada; separar al menos una porción de la primera mezcla reaccionada en una fracción más volátil y una fracción menos volátil en un primer condensador; hacer reaccionar una mezcla de hidrógeno y al menos una porción de la fracción más volátil de la primera mezcla reaccionada en un segundo lecho de reactor que comprende un catalizador de hidrogenación, 10 mediante lo cual se produce una segunda mezcla reaccionada que comprende un alcohol monohidroxilado; separar al menos una porción de la segunda mezcla reaccionada en una fracción menos volátil que comprende un alcohol monohidroxilado y una fracción más volátil en un segundo condensador.

15 En una realización del primer aspecto se proporciona un método para convertir glicerol en alcohol monohidroxilado, comprendiendo el método hacer reaccionar una mezcla gaseosa que comprende glicerol y agua en un primer lecho de reacción que comprende un sistema de catalizador heterogéneo que comprende un catalizador de deshidratación y un catalizador de hidrogenación, mediante lo cual se produce una primera mezcla reaccionada; separar al menos una porción de la primera mezcla reaccionada en una fracción más volátil y una fracción menos volátil en un primer condensador; hacer reaccionar una mezcla de hidrógeno y al menos una porción de la fracción más volátil de la primera mezcla reaccionada en un segundo lecho de reactor que comprende un catalizador de hidrogenación, 20 mediante lo cual se produce una segunda mezcla reaccionada que comprende un alcohol monohidroxilado; separar al menos una porción de la segunda mezcla reaccionada en una fracción menos volátil que comprende un alcohol monohidroxilado y una fracción más volátil en un segundo condensador; y separar al menos una porción de la fracción más volátil de la segunda mezcla reaccionada en una fracción menos volátil que comprende al menos uno de un aldehído y una cetona y una fracción más volátil en un tercer condensador. 25

En una realización del primer aspecto, al menos una porción de la fracción menos volátil de la primera mezcla reaccionada se introduce en el primer lecho de reacción.

30 En una realización del primer aspecto, al menos una porción de la fracción menos volátil de la segunda mezcla reaccionada se introduce en el segundo lecho de reacción.

35 En una realización del primer aspecto, al menos una porción de la fracción menos volátil de la primera mezcla reaccionada se introduce en el primer lecho de reacción, y al menos una porción de la fracción menos volátil de la primera mezcla reaccionada se volatiliza antes de introducirla en el primer lecho de reacción.

40 En una realización del primer aspecto, al menos una porción de la fracción menos volátil de la primera mezcla reaccionada se introduce en el primer lecho de reacción, y al menos una porción de la fracción menos volátil de la primera mezcla reaccionada se volatiliza antes de introducirla en el primer lecho de reacción, y al menos una porción de la fracción menos volátil de la segunda mezcla reaccionada se volatiliza antes de introducirla en el segundo lecho de reacción.

45 En una realización del primer aspecto la mezcla gaseosa que comprende glicerol y agua comprende además hidrógeno.

50 En una realización del primer aspecto, la mezcla gaseosa que comprende glicerol y agua comprende además hidrógeno, y el primer lecho de reacción cataliza reacciones de deshidratación que requieren calor y reacciones de hidrogenación que generan calor, en las que el calor requerido por las reacciones de deshidratación equilibra aproximadamente el calor generado por las reacciones de hidrogenación.

55 En una realización del primer aspecto, la mezcla gaseosa que comprende glicerol y agua comprende además hidrógeno, y el primer lecho de reacción cataliza reacciones de deshidratación que requieren calor y reacciones de hidrogenación que generan calor, en las que el calor requerido por las reacciones de deshidratación equilibra aproximadamente el calor generado por las reacciones de hidrogenación, y el valor absoluto del calor requerido por las reacciones de deshidratación viene proporcionado por el valor absoluto del calor generado por las reacciones de hidrogenación.

60 En una realización del primer aspecto, la mezcla gaseosa que comprende glicerol y agua comprende además hidrógeno, y el primer lecho de reacción cataliza reacciones de deshidratación que requieren calor y reacciones de hidrogenación que generan calor, en las que el calor requerido por las reacciones de deshidratación equilibra aproximadamente el calor generado por las reacciones de hidrogenación, y el valor absoluto del calor generado por las reacciones de hidrogenación proporciona el valor absoluto del calor requerido por las reacciones de deshidratación y otros procesos.

65 En una realización del primer aspecto, la mezcla gaseosa que comprende glicerol y agua comprende además hidrógeno, y el primer lecho de reacción cataliza reacciones de deshidratación que requieren calor y reacciones de

hidrogenación que generan calor, en las que el calor requerido por las reacciones de deshidratación equilibra aproximadamente el calor generado por las reacciones de hidrogenación, y el calor requerido por las reacciones de deshidratación y el calor generado por la reacción de hidrogenación se equilibran controlando la razón de la cantidad de catalizador de deshidratación con respecto a catalizador de hidrogenación en el primer lecho de reacción.

5 En una realización del primer aspecto, la mezcla gaseosa que comprende glicerol y agua comprende además hidrógeno, y el primer lecho de reacción cataliza reacciones de deshidratación que requieren calor y reacciones de hidrogenación que generan calor, en las que el calor requerido por las reacciones de deshidratación equilibra aproximadamente el calor generado por las reacciones de hidrogenación, y el calor requerido por las reacciones de deshidratación y el calor generado por las reacciones de hidrogenación se equilibran controlando la cantidad de hidrógeno presente en la mezcla gaseosa.

10 En una realización del primer aspecto, la mezcla gaseosa que comprende glicerol y agua comprende además hidrógeno, y el primer lecho de reacción cataliza reacciones de deshidratación que requieren calor y reacciones de hidrogenación que generan calor, en las que el calor requerido por las reacciones de deshidratación equilibra aproximadamente el calor generado por las reacciones de hidrogenación, y el calor requerido por las reacciones de deshidratación y el calor generado por las reacciones de hidrogenación se equilibran controlando la razón de hidrógeno con respecto a glicerol.

20 En una realización del primer aspecto, la mezcla gaseosa que comprende glicerol y agua comprende además hidrógeno, y el primer lecho de reacción cataliza reacciones de deshidratación que requieren calor y reacciones de hidrogenación que generan calor, en las que el calor requerido por las reacciones de deshidratación equilibra aproximadamente el calor generado por las reacciones de hidrogenación, el calor requerido por las reacciones de deshidratación y el calor generado por las reacciones de hidrogenación se equilibran controlando la cantidad de hidrógeno presente en la mezcla gaseosa y la razón molar de hidrógeno con respecto a glicerol en la mezcla gaseosa es de desde aproximadamente 0,05:10 hasta 10:10.

25 En una realización del primer aspecto la mezcla gaseosa que comprende glicerol y agua comprende además hidrógeno, y el primer lecho de reacción cataliza reacciones de deshidratación que requieren calor y reacciones de hidrogenación que generan calor, en las que el calor requerido por las reacciones de deshidratación equilibra aproximadamente el calor generado por las reacciones de hidrogenación, el calor requerido por las reacciones de deshidratación y el calor generado por las reacciones de hidrogenación se equilibran controlando la cantidad de hidrógeno presente en la mezcla gaseosa y la razón molar de hidrógeno con respecto a glicerol en la mezcla gaseosa es de desde 0,1:10 hasta 2:10.

30 En una realización del primer aspecto, el sistema de catalizador heterogéneo tiene una selectividad para la conversión de glicerol en acroleína, siendo la selectividad mayor de aproximadamente el 75% (peso).

40 En una realización del primer aspecto el sistema de catalizador heterogéneo tiene una selectividad para la conversión de glicerol en acroleína, siendo la selectividad mayor de aproximadamente el 85% (peso).

45 En una realización del primer aspecto, el sistema de catalizador heterogéneo tiene una selectividad para la conversión de glicerol en acroleína, siendo la selectividad dependiente de los catalizadores presentes, el tiempo de reacción, la temperatura de la reacción y la presión de la reacción, siendo la selectividad mayor de aproximadamente el 95% (peso).

En una realización del primer aspecto el sistema de catalizador heterogéneo tiene una selectividad para la conversión de acroleína en propionaldehído, siendo la selectividad mayor de aproximadamente el 65% (peso).

50 En una realización del primer aspecto, el sistema de catalizador heterogéneo tiene una selectividad para la conversión de acroleína en propionaldehído, siendo la selectividad mayor de aproximadamente el 75% (peso).

55 En una realización del primer aspecto, el sistema de catalizador heterogéneo tiene una selectividad para la conversión de acroleína en propionaldehído, siendo la selectividad mayor de aproximadamente el 85% (peso).

En una realización del primer aspecto, el sistema de catalizador heterogéneo tiene una selectividad para la conversión de propionaldehído en propanol, siendo la selectividad menor de aproximadamente el 25% (peso).

60 En una realización del primer aspecto, el sistema de catalizador heterogéneo tiene una selectividad para la conversión de propionaldehído en propanol, siendo la selectividad menor de aproximadamente el 15% (peso).

En una realización del primer aspecto, el sistema de catalizador heterogéneo tiene una selectividad para la conversión de propionaldehído en propanol, siendo la selectividad menor de aproximadamente el 5% (peso).

65 En una realización del primer aspecto, la primera mezcla reaccionada que comprende al menos un carbonilo contiene menos de aproximadamente el 10% en moles de un alcohol monohidroxilado.

En una realización del primer aspecto la primera mezcla reaccionada que comprende al menos un carbonilo contiene menos de aproximadamente el 3% en moles de un alcohol monohidroxilado.

5 En una realización del primer aspecto, la primera mezcla reaccionada que comprende al menos un compuesto de carbonilo comprende alcohol monohidroxilado y propionaldehído presentes en una razón en peso de desde aproximadamente 0:10 hasta aproximadamente 3:7.

10 En una realización del primer aspecto, la primera mezcla reaccionada que comprende al menos un compuesto de carbonilo comprende alcohol monohidroxilado y propionaldehído presentes en una razón en peso de desde aproximadamente 0,1:10 hasta aproximadamente 1:9.

En una realización del primer aspecto, el primer lecho de reacción comprende además un catalizador de reformado.

15 En una realización del primer aspecto, el primer lecho de reacción comprende además un catalizador de reformado, y la primera mezcla reaccionada comprende acroleína y propionaldehído presentes en una razón en peso de desde aproximadamente 6:1 hasta aproximadamente 0:10.

20 En una realización del primer aspecto, y el primer lecho de reacción comprende además un catalizador de reformado, la primera mezcla reaccionada comprende propanol y propionaldehído presentes en una razón en peso de desde aproximadamente 0:10 hasta aproximadamente 2:8.

25 En una realización del primer aspecto, el primer lecho de reacción comprende además un catalizador de reformado, la primera mezcla reaccionada que comprende al menos un compuesto de carbonilo comprende alcohol monohidroxilado y propionaldehído presentes en una razón en peso de desde aproximadamente 0:10 hasta aproximadamente 3:7 y más del aproximadamente 50% del hidrógeno es del reformado de la mezcla gaseosa.

#### Breve descripción de los dibujos

30 La figura 1 es un diagrama de bloques de un procedimiento para convertir glicerol en alcoholes monohidroxilados.

La figura 2 es un diagrama esquemático de un procedimiento para convertir glicerol en alcoholes monohidroxilados con una etapa de reacción de deshidratación-hidrogenación combinadas.

35 La figura 2a es un diagrama esquemático del procedimiento de la figura 2 que muestra algunos intercambiadores de calor y soplador opcionales.

40 La figura 3 es un diagrama esquemático de un procedimiento para convertir glicerol en alcoholes monohidroxilados que incorpora una reacción de desplazamiento de agua-gas en el procedimiento.

La figura 4 es un diagrama de bloques de una realización de la segunda etapa de separación de la figura 1 que representa un procedimiento de separación de tres etapas.

45 La figura 5 es un diagrama de bloques de un procedimiento para convertir glicerol en alcoholes monohidroxilados en donde el procedimiento incluye la recirculación de especies sin reaccionar/reaccionadas parcialmente.

La figura 6 es un diagrama de bloques del procedimiento para convertir glicerol en alcoholes monohidroxilados en donde la etapa de reacción de hidrogenación tiene lugar en dos etapas.

50 La figura 7 es un diagrama de bloques de un procedimiento para convertir glicerol en alcoholes monohidroxilados que utiliza reformado con vapor de al menos una porción de una corriente de procedimiento intermedia para generar al menos una porción del hidrógeno usado en el procedimiento.

55 La figura 8 es un gráfico que muestra la composición azeotrópica de agua-propionaldehído a diferentes presiones.

La figura 9 es un diagrama de bloques de un procedimiento para convertir glicerol en alcoholes monohidroxilados que utiliza una etapa de escisión oxidativa seguida por reacciones de hidrogenación y deshidratación.

60 La figura 10 es un diagrama de bloques de un procedimiento para convertir glicerol en metanol que utiliza escisión oxidativa seguida por una reacción de hidrogenación sin una reacción de deshidratación.

65 La figura 11 es un cromatograma de la corriente de producto condensado tras realizar la deshidratación e hidrogenación secuenciales sobre glicerol en lechos de reactor diferenciados con adición intermedia de hidrógeno. Esta figura muestra la predominancia de 1-propanol para la reacción a 5 bar.

La figura 12 es un gráfico de las concentraciones relativas de 1-propanol y propionaldehído en la corriente de

producto condensado para la conversión de glicerol en alcoholes monohidroxiados mediante deshidratación e hidrogenación secuenciales con adición intermedia de hidrógeno a diferentes presiones en la configuración de reactor de la figura 1. La concentración de 1-propanol es máxima, en las condiciones sometidas a prueba, a

5 La figura 13 es un gráfico de las concentraciones relativas para acetaldehído, acetona, metanol y etanol en la corriente de producto condensado para la reacción a diferentes presiones en la conversión de glicerol en alcoholes monohidroxiados mediante deshidratación e hidrogenación secuenciales con adición intermedia de hidrógeno a diferentes presiones en la configuración de reactor de la figura 1.

10 La figura 14 es un gráfico de las concentraciones relativas de ácido acético y ácido propanoico para la reacción a diferentes presiones en la corriente de producto condensado para la conversión de glicerol en alcoholes monohidroxiados mediante deshidratación e hidrogenación secuenciales con adición intermedia de hidrógeno a diferentes presiones en la configuración de reactor de la figura 1.

15 La figura 15 es un gráfico del equilibrio entre propionaldehído, 1-propanol y acroleína a 1 bar para el sistema de reacción de deshidratación-hidrogenación secuenciales a diferentes temperaturas. Esta figura muestra las concentraciones en fase condensada para los productos reaccionados a 1 bar.

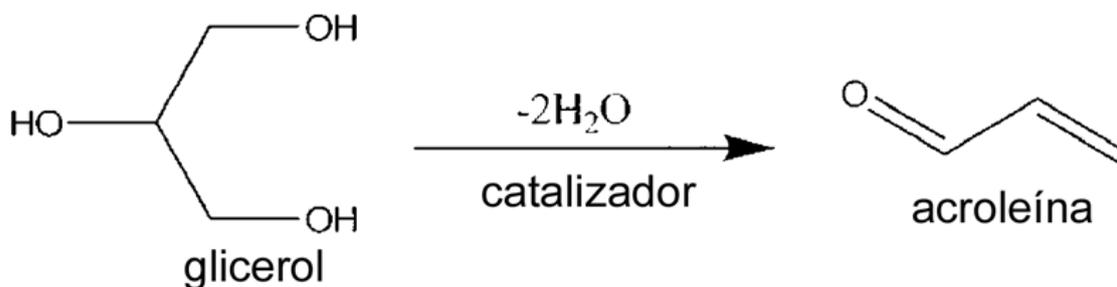
20 La figura 16 es un gráfico del equilibrio entre propionaldehído, 1-propanol y acroleína a 4 bar para el sistema de reacción de deshidratación-hidrogenación secuenciales a diferentes temperaturas. Esta figura muestra una mayor concentración de 1-propanol a una temperatura dada que a 1 bar, en la figura 15.

#### Descripción detallada de la realización preferida

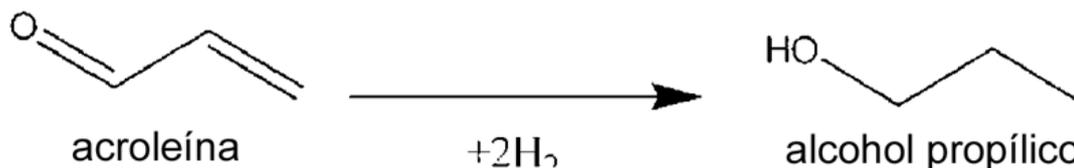
25 La siguiente descripción y los ejemplos ilustran una realización preferida de la presente invención en detalle.

#### Conversión de glicerol en alcoholes monohidroxiados

30 Se proporciona un procedimiento para convertir glicerol como subproducto de producción de biodiesel en alcoholes monohidroxiados más útiles. El procedimiento implica dos etapas de reacción. En la primera etapa, se deshidratan glicerol u otro(s) alcohol(es) polihidroxiado(s) presentes en una corriente de subproducto de biodiesel sobre un catalizador sólido para producir acroleína y otros productos deshidratados.



En una segunda etapa, los productos deshidratados se hidrogenan para producir, por ejemplo, productos de alto valor incluyendo alcoholes monohidroxiados.



45 En algunas condiciones de reacción, pueden producirse otros productos intermedios, incluyendo glicoles. La cadena de 3 carbonos del glicerol puede escindirse también en determinadas condiciones de reacción, tal como se comenta en detalle a continuación. Tales productos de escisión intermedios pueden incluir aldehídos inferiores. Estos productos intermedios pueden hacerse reaccionar adicionalmente con los correspondientes alcoholes monohidroxiados.

50 Un procedimiento para producir alcoholes monohidroxiados a partir de glicerol según una realización preferida, que puede integrarse en un procedimiento de producción de biodiesel, se representa esquemáticamente en la figura 1. Se somete una alimentación 10 de alcohol polihidroxiado a condiciones 1 de deshidratación. La corriente 12 de producto, que incluye acroleína y otros productos deshidratados, se somete entonces a una etapa 2 de separación,

mediante lo cual se separan acroleína y aldehídos en forma 14 gaseosa de componentes menos volátiles tales como agua. La corriente 14 gaseosa se somete entonces a condiciones 3 de hidrogenación. Puede añadirse hidrógeno 25 a los productos gaseosos 14 antes de o en la etapa 2 de separación y/o en la etapa 3 de hidrogenación (como hidrógeno 26). Los productos 16 hidrogenados resultantes se someten a una etapa 4 de separación adicional, mediante lo cual se separa una corriente rica en alcoholes 20 monohidroxilados de otro material que puede contener glicerol e hidrógeno sin reaccionar y productos intermedios tales como aldehídos, acroleína, hidroxilacetona, y similares. Aunque no se representa en la figura 1, pueden emplearse otras etapas de separación y reacción en el procedimiento, como la recirculación de especies sin reaccionar o sólo parcialmente reaccionadas, y el uso de operaciones de múltiples fases para una o más de estas etapas, tal como aprecia un experto en la técnica, y tal como se comenta en detalle en otra parte en el presente documento.

#### Corriente de alimentación de alcohol polihidroxilado

Tal como se comentó anteriormente, los métodos y el aparato de realizaciones preferidas son útiles en la conversión de glicerol como subproducto en la producción de biodiesel en alcoholes monohidroxilados de mayor valor. Por consiguiente, una corriente de subproducto de glicerol de la producción de biodiesel es una corriente de alimentación particularmente preferida; sin embargo, cualquier otra corriente de alimentación adecuada que contenga alcoholes polihidroxilados puede someterse al procedimiento descrito en el presente documento para producir alcoholes monohidroxilados de mayor valor. Los ejemplos de otras de tales corrientes de alimentación incluyen, pero no se limitan a, corrientes de alimentación de procesos de separación de grasas y transesterificación así como corrientes que incluyen glicerol de alguna otra fuente, o glicoles tales como propilenglicol, etilenglicol.

La corriente de subproducto de glicerol generada en la producción de biodiesel incluye frecuentemente glicerol, metanol, catalizador(es) y otros compuestos. Si se usa un alcohol diferente en la producción de biodiesel en lugar de o además de metanol, este alcohol podría estar presente en la corriente de subproducto en lugar de o además del metanol. La corriente de subproducto de glicerol puede refinarse y purificarse, dando como resultado principalmente una mezcla de glicerol/agua que contiene desde aproximadamente el 20 hasta aproximadamente el 40% en peso de glicerol. Sin embargo, los métodos y condiciones de funcionamiento particulares empleados puede afectar a las concentraciones y composiciones de manera que las cantidades relativas pueden variar. Aunque se prefiere particularmente una corriente de alimentación que contiene esencialmente glicerol (aproximadamente el 100% en peso), también son aceptables alcoholes polihidroxilados, más generalmente (por ejemplo, propilenglicol, etilenglicol, glicerol, etc.) y combinaciones de alcoholes polihidroxilados. Pueden procesarse corrientes de alimentación que contienen agua y otras impurezas en combinación con alcoholes polihidroxilados, aunque para fines de purificación de productos, se prefiere generalmente que la corriente de alimentación sea anhidra o contenga sólo una cantidad mínima de agua. Contenidos de alcoholes polihidroxilados típicos de corrientes de alimentación propensas a los procedimientos de realizaciones preferidas son preferiblemente al menos aproximadamente el 5% o superior, más preferiblemente el 10% o superior, y más preferiblemente el 20% o superior, el 30% o superior, el 40% o superior, el 50% o superior, el 60% o superior, el 70% o superior, el 80% o superior, o lo más preferiblemente el 90% en peso o superior.

Aunque complica la purificación, la presencia de agua puede proporcionar algunos beneficios. Por ejemplo, puede actuar como sumidero de calor durante el procesamiento, lo que puede moderar las velocidades de reacción, puede facilitar el control de la reacción y puede facilitar temperaturas de reacción más amplias. Por consiguiente, en determinadas realizaciones puede ser deseable tener una concentración de agua en la corriente de alimentación de preferiblemente el 95% o inferior, más preferiblemente el 90% o inferior, el 80% o inferior, el 70% o inferior, el 60% o inferior, el 50% o inferior, el 40% o inferior, el 30% o inferior, el 20% o inferior, o aproximadamente el 10% o inferior en peso.

Otras impurezas que pueden estar presentes en corrientes de alimentación de glicerol y alcohol polihidroxilado típicas incluyen triacilglicéridos, glicéridos parciales, fosfolípidos, lisofosfolípidos, ácidos grasos libres, jabones, esteroides, sales, y similares. Aunque se prefiere generalmente minimizar la cantidad de tales impurezas en la corriente de alimentación, la presencia de una pequeña cantidad de estas impurezas es generalmente tolerable y no tendrá un impacto significativo en la producción de alcoholes monohidroxilados.

Se prefiere generalmente minimizar el contenido en sal de la corriente de alimentación. Las alimentaciones preferidas tienen un valor de ceniza de aproximadamente el 2% o menos, basándose en el método de prueba de la AOCS Ea 2-38 (American Oil Chemists' Society). Otros materiales de alimentación aceptables para su uso pueden tener aproximadamente el 4-5% de ceniza y otros pueden tener tanto como el 8% o el 10% de contenido en ceniza o superior. El contenido en ceniza puede deberse a catalizador residual de la producción de biodiesel, a minerales presentes en el agua usada para procesar el biodiesel, o a alguna otra fuente tal como el remanente con el aceite de alimentación, o similares.

También pueden estar presentes contaminantes de fósforo, tales como de fosfolípidos o lisofosfolípidos presentes en el aceite de alimentación o fosfato/ácido fosfórico residual del procesamiento. Aunque es deseable minimizar el contenido en fosfato, concentraciones de fosfato en la alimentación de menos de aproximadamente 5 ppm pueden ser aceptables, y concentraciones de aproximadamente 5-100 ppm o incluso superiores pueden ser tolerables.

5 Generalmente, contaminantes tales como fosfolípidos y sales, o contaminantes volátiles con presiones de vapor menores que el glicerol no presentan problemas para los procedimientos de las realizaciones preferidas, ya que pueden eliminarse sustancialmente vaporizando la corriente de alimentación. En algunos casos, la selección cuidadosa de las condiciones de vaporización, tales como temperatura, presión, contenido en agua, flujo de gas, y similares pueden permitir que la concentración de contaminantes en la fase gaseosa se minimice. Tales selecciones puede hacerlas fácilmente un experto en la técnica tras el examen de las características de presión de vapor de los componentes materiales de la alimentación.

10 En determinadas realizaciones, puede ser deseable refinar adicionalmente el material de alimentación, tal como cuando los contaminantes tienen un efecto adverso sobre la vida, actividad o selectividad del catalizador. Los métodos de refinado adecuados incluyen, pero no se limitan a métodos de destilación, filtración, absorción y adsorción.

15 Otros contaminantes incluyen alcoholes monohidroxilados, tales como sobras de operaciones de transesterificación, y hexano, heptano, y otros disolventes que quedan tras operaciones de extracción de aceite. Estos contaminantes pueden eliminarse, si se desea, por ejemplo mediante volatilización antes de la vaporización del glicerol en un tanque de evaporización instantánea, evaporador, alambique, o similar. Sin embargo, en determinadas realizaciones puede ser aceptable que los contaminantes permanezcan en el material de alimentación y se eliminen en una operación posterior. También puede estar presente alcohol debido a recirculación/utilización de materiales posteriores.

25 La corriente de alimentación puede estar en cualquier estado adecuado, tal como gaseoso, líquido y/o vapor; sin embargo, se prefiere generalmente usar una corriente de alimentación gaseosa (o convertir una corriente de alimentación líquida o de vapor en una corriente de alimentación gaseosa por medio de calentamiento o reducción de la presión) como alimentación a la etapa de deshidratación de la fase gaseosa.

#### Deshidratación de alcoholes polihidroxilados

30 La primera etapa en el proceso de conversión de glicerol o alcohol polihidroxilado es normalmente una etapa de deshidratación en fase gaseosa sobre un catalizador heterogéneo adecuado. La reacción de deshidratación convierte el glicerol, glicoles y otros (poli)oles presentes en la corriente de alimentación principalmente en acroleína, hidroxilacetona, aldehídos y alcoholes. Los catalizadores adecuados incluyen los conocidos en la técnica para procesos de deshidratación en fase gaseosa, incluyendo ácidos (por ejemplo, ácido fosfórico o sulfúrico soportado), H-mordenita, Ce-mordenita, zeolita 13X, zeolita 13X sometida a intercambio con  $\text{NH}_4^+$ , óxidos de titanio, zirconio, hafnio, silicio, germanio, estaño, cerio, torio, aluminio, cromo, zinc y tungsteno así como tales óxidos modificados con un metal alcalino o metal alcalinotérreo y/o un material ácido. Los catalizadores adecuados pueden incluir también combinaciones de estos catalizadores individuales, por ejemplo, óxidos de tungsteno y cerio ( $\text{WO}_3/\text{CeO}_2$ ), óxidos de tungsteno y zirconio ( $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ), óxidos de tungsteno y titanio ( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ) y óxidos de tungsteno con mordenita ( $\text{WO}_3/\text{mordenita}$ ). El catalizador puede estar soportado sobre un soporte adecuado tal como una zeolita, alúmina, kieselgur y/o sílice; sin embargo, también pueden ser deseables catalizadores no soportados en determinadas aplicaciones. La parte activa del catalizador es normalmente sólo una porción de la partícula catalítica, tal como con el 10% de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , el 10% de  $\text{WO}_3/\text{CeO}_2$ , el 10% de  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ , el 25% (peso) de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ /espinela y el 25% (peso) de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ /alúmina.

45 Un reactor particularmente preferido para su uso en la etapa de deshidratación es un reactor de flujo tapón (PFR) o reactor tubular con un lecho de catalizador fijo; sin embargo, puede emplearse cualquier reactor adecuado para su uso en la deshidratación. Aunque se prefieren particularmente reactores de flujo continuo debido a su facilidad de integración en el procedimiento, también pueden emplearse configuraciones de reactor discontinuo.

50 La corriente de alimentación se introduce preferiblemente en el reactor de deshidratación como un gas. Si se emplea una corriente de alimentación líquida, entonces puede convertirse en un gas mediante métodos convencionales, tales como mediante calentamiento o una reducción en la presión. La magnitud de la reacción depende normalmente del tipo específico y la cantidad de catalizador, la composición de la corriente de alimentación, la temperatura, la presión, la velocidad del gas, el grado de mezclado, y el tiempo espacial del reactor; sin embargo, se prefiere generalmente que el reactor funcione a una temperatura de desde aproximadamente 220°C hasta aproximadamente 340°C, más preferiblemente desde aproximadamente 250°C hasta aproximadamente 310°C, una presión total de desde aproximadamente 0,1 bar hasta aproximadamente 10 bar (absoluta), más preferiblemente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 7 bar (absoluta) y lo más preferiblemente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 5 bar (absoluta), y con una composición de la alimentación de desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 50% en peso de glicerol y desde aproximadamente el 95% hasta aproximadamente el 50% en peso de agua. En determinadas realizaciones, la reacción puede funcionar en diferentes condiciones, tales como a una temperatura de tan sólo aproximadamente 200°C o menos o de tanto como aproximadamente 400°C o más. A presiones muy bajas (0,1 bar o menores), los puntos de ebullición reducidos del glicerol y el agua pueden permitir el funcionamiento del reactor a temperaturas inferiores (aproximadamente 200°C o inferior). De manera similar, concentraciones bajas o reducidas de glicerol pueden permitir el funcionamiento del

reactor a temperaturas inferiores (aproximadamente 200°C o inferior), ya que la presión parcial de glicerol puede mantenerse todavía por debajo de la presión de saturación de glicerol a la temperatura de funcionamiento. Una temperatura superior y/o presión inferior pueden permitir el funcionamiento de la reacción a concentraciones de glicerol superiores. Otras condiciones pueden ser aceptables en determinadas realizaciones, tales como cuando se desea una composición de alcohol final particular. Por ejemplo, presiones superiores favorecen el propanol y presiones inferiores favorecen una mezcla de alcoholes monohidroxilados C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> (tales como propanol, etanol y metanol). La mezcla de reacción puede calentarse o enfriarse para controlar la reacción a medida que progresa a través del catalizador, tal como usando camisas o bobinas de calentamiento o enfriamiento, calentadores eléctricos o mediante la introducción de uno o más de otros gases de la misma o diferente temperatura.

#### Separación de productos intermedios deshidratados

La corriente 12 de producto del reactor de deshidratación se somete preferiblemente a una etapa de separación para eliminar componentes tales como agua y diversos productos de reacción secundarios de los productos intermedios deseados para producir una corriente de producto rica en aldehídos, acroleína y alcoholes monohidroxilados. El separador es preferiblemente un condensador que condensa el agua y otros componentes de alto punto de ebullición, eliminándolos de ese modo de la corriente de producto gaseosa. Aunque se prefiere particularmente el uso de un condensador en la etapa de separación, también pueden emplearse otros procedimientos conocidos en la técnica para eliminar componentes no deseados de la corriente de producto, tales como destilación, separación con disolvente, adsorbentes, productos químicos reactivos, y similares.

Cuando se emplea un procedimiento de condensación, la separación puede realizarse en un único condensador, o en múltiples condensadores que funcionan opcionalmente a diferentes temperaturas y/o presiones. En una realización preferida, la corriente de entrada se enfría cuando entra en la cámara de separación, dando como resultado una condensación parcial de la corriente de entrada. El material condensado se dirige entonces desde la cámara como corriente separada del material gaseoso restante. En otras realizaciones, la corriente de entrada se enfría antes de entrar en la cámara de separación, o la corriente de entrada se comprime hasta una presión superior antes de entrar en la cámara de separación, dando como resultado la presión superior una condensación parcial de la corriente de entrada. Alternativamente, la corriente de entrada puede calentarse antes de la compresión para reducir la condensación de la corriente comprimida, o bien en las proximidades del compresor o bien antes de enfriar para controlar la ubicación en la que se produce la condensación.

En determinadas realizaciones, un aparato de destilación separa los productos intermedios deshidratados deseados del agua y otras impurezas. Puede emplearse cualquier aparato de destilación adecuado, por ejemplo, una columna empacitada o una columna de bandejas. La corriente de entrada puede ser una corriente gaseosa o una corriente completamente condensada, o una corriente parcialmente condensada, y el intercambio de especies químicas se produce entre la fase gaseosa ascendente y una corriente líquida descendente de material condensado.

En otras realizaciones, aunque es deseable generalmente minimizar estos componentes, sin embargo, en determinadas realizaciones puede ser deseable introducir un gas no condensable en la alimentación al dispositivo de separación o al interior del propio dispositivo de separación para ayudar en la separación de los productos intermedios y productos finales deseados. Los gases adecuados incluyen gases inertes tales como helio, argón, nitrógeno, aire, otros gases incluyendo gases reactivos tales como hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarburos y mezclas de los mismos.

La temperatura y presión a las que se hace funcionar el separador, así como el tipo de separador empleado, tienen un impacto en la eficacia y característica de distribución de productos de la separación que se produce. Pueden seleccionarse temperaturas y presiones preferidas basándose en la composición de la corriente de entrada. Las condiciones de funcionamiento se seleccionan normalmente para que proporcionen un bajo nivel de pérdidas de productos intermedios y productos finales deseados a la corriente de desecho y un bajo nivel de agua y productos secundarios en la corriente gaseosa sometido a procesamiento adicional en, por ejemplo, la etapa de hidrogenación. Aunque la presencia de agua en la etapa de hidrogenación habitualmente no presenta problemas, puede ser más difícil de separar el agua en una etapa de procedimiento posterior; por consiguiente, se prefiere generalmente minimizar la cantidad de agua presente en la etapa de hidrogenación. Las condiciones de separación pueden seleccionarse generalmente basándose en la composición de la alimentación y las características de presión de vapor de los componentes de alimentación y mezclas de los mismos. Pueden usarse opcionalmente técnicas o dispositivos de separación de agua como parte de la etapa de separación. Tales métodos de separación de agua incluyen técnicas de membrana, técnicas de adsorción, desecantes, etc.

#### Hidrogenación de productos intermedios para producir alcoholes monohidroxilados

La segunda etapa de reacción en el procedimiento de las realizaciones preferidas es una etapa de hidrogenación. La corriente 14 de productos intermedios de la etapa 2 de separación se mezcla con gas hidrógeno en un segundo reactor en condiciones de procedimiento adecuadas, dando como resultado la hidrogenación de componentes insaturados en la corriente de productos intermedios. Los catalizadores de hidrogenación preferidos incluyen los basados en metales del grupo de platino (platino, paladio, rodio, rutenio, osmio, iridio), níquel y cobre. El catalizador

puede estar soportado o no soportado. Los soportes adecuados incluyen alúmina, sílice, carbono, espinela y otros materiales de este tipo. Catalizadores de hidrogenación adecuados los fabrican BASF Catalysts (Iselin, NJ), Johnson Matthey (Londres, Inglaterra), Sud-Chemie (Múnich, Alemania), Topsoe (Lyngby, Dinamarca) y otros. Las reacciones de hidrogenación primarias dan como resultado la saturación del doble enlace carbono-carbono de la acroleína y reducen los grupos carbonilo presentes en aldehídos y acroleína a grupos hidroxilo, produciendo alcoholes monohidroxilados.

El hidrógeno empleado en la etapa de hidrogenación puede añadirse directamente al reactor de hidrogenación con la corriente de procedimiento de productos intermedios, o al menos una porción del hidrógeno puede añadirse a la corriente de procedimiento de productos intermedios en cualquier otro punto anterior adecuado, tal como antes, durante o después de la primera etapa de separación. También puede añadirse hidrógeno en cantidades limitadas con la alimentación inicial. Alternativamente, el hidrógeno puede añadirse en porciones a un reactor de hidrogenación teniendo lugar la reacción entre las adiciones de hidrógeno. Pueden emplearse ventajosamente reactores discontinuos; sin embargo, se prefieren normalmente reactores de flujo continuo tales como reactores tubulares o de flujo tapón. El reactor de hidrogenación puede incluir opcionalmente uno o más calentadores, enfriadores, compresores intermedios, y combinaciones de los mismos. La temperatura del reactor es normalmente de desde aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 290°C, pero pueden usarse temperaturas de tan sólo aproximadamente 150°C o menos, o de tanto como aproximadamente 400°C o más. La presión del reactor puede ser de desde aproximadamente 0,1 bar (absoluta) hasta aproximadamente 10 bar (absoluta), más preferiblemente desde aproximadamente 0,5 bar (absoluta) hasta aproximadamente 7 bar (absoluta), y lo más preferiblemente desde aproximadamente 1 bar hasta aproximadamente 5 bar (absoluta). La cantidad de hidrógeno puede ser de hasta aproximadamente dos veces estequiométrica. Sin embargo, pueden emplearse ventajosamente niveles superiores tales como hasta aproximadamente 10 veces estequiométrica, especialmente cuando se hace provisión para recircular o recuperar el hidrógeno en exceso.

En realizaciones preferidas, al menos una porción del calor generado en la reacción de hidrogenación se elimina mediante transferencia de calor a camisas de enfriamiento o bobinas de enfriamiento. Alternativamente, al menos una porción del calor de reacción puede eliminarse mediante transferencia de calor al entorno circundante. En otras realizaciones, la reacción avanza en una secuencia de fases con dispositivos de enfriamiento o intercambiadores de calor entre al menos dos de las fases. Alternativamente, la velocidad de reacción puede controlarse mediante la adición de hidrógeno en las fases, o seleccionando la cantidad de área de enfriamiento asociada con un reactor.

#### Purificación de alcoholes monohidroxilados

La segunda etapa 4 de separación en el procedimiento mostrado en la figura 1 es una condensación parcial o una condensación por etapas de los componentes de la corriente de salida de la reacción de hidrogenación. Por ejemplo, la corriente puede enfriarse hasta una temperatura por debajo del punto de ebullición de los alcoholes monohidroxilados presentes. Para metanol (punto de ebullición 64,7°C a 1 atmósfera), puede emplearse deseablemente una temperatura de aproximadamente 60°C a una presión de aproximadamente 1 atmósfera, eliminándose el condensado resultante. Alternativamente, la corriente puede enfriarse por etapas, en primer lugar hasta aproximadamente 140°C a aproximadamente 1 atmósfera (por debajo del punto de ebullición de la hidroxiacetona) para condensar glicerol, glicoles e hidroxiacetona que pueden estar presentes, y luego hasta aproximadamente 60°C a aproximadamente 1 atmósfera para condensar alcoholes monohidroxilados que pueden estar presentes, con eliminación del condensado resultante en cada etapa. En otra realización, la primera etapa de condensación se produce a una temperatura suficientemente alta como para permanecer por encima del punto de ebullición de la hidroxiacetona, tal como desde aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 185°C a aproximadamente 1 atmósfera y la segunda etapa de condensación se produce a una temperatura por debajo del punto de ebullición de cualquier alcohol monohidroxilado que esté presente.

En otra realización, la corriente de salida de la reacción de hidrogenación puede enfriarse en primer lugar para condensar los alcoholes polihidroxilados a una temperatura de desde aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 185°C a aproximadamente 1 atmósfera, luego se enfría para condensar hidroxiacetona a una temperatura de desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 143°C a aproximadamente 1 atmósfera, luego se enfría adicionalmente hasta una temperatura de desde aproximadamente 58°C hasta aproximadamente 63°C para condensar alcoholes monohidroxilados eliminándose el condensado resultante en cada fase. En determinadas realizaciones, una cuarta etapa de enfriamiento para condensar y eliminar compuestos que contienen carbonilo enfriando hasta por debajo del punto de ebullición del compuesto específico (por ejemplo, acetona a 56,5°C, acroleína a 53°C, propionaldehído a 46-50°C; acetaldehído a 20,2°C y formaldehído a -19,3°C).

Las temperaturas descritas anteriormente para las fases de condensación son para el funcionamiento a aproximadamente 1 atmósfera. Las temperaturas específicas seleccionadas pueden ajustarse fácilmente para diferentes presiones de funcionamiento basándose en los cambios en los puntos de ebullición de los compuestos específicos presentes, usándose generalmente temperaturas superiores a presiones superiores y temperaturas inferiores a presiones inferiores.

En determinadas realizaciones, puede usarse equipo de destilación con o en lugar de las etapas de

condensación/separación. Las condiciones de funcionamiento para tal equipo de destilación se seleccionan basándose en los puntos de ebullición de los diversos compuestos presentes en las presiones de funcionamiento.

5 Preferiblemente, se emplean al menos dos fases de condensación con la corriente de salida de la etapa de  
 hidrogenación. La corriente se enfría en primer lugar para condensar glicoles que están presentes, de manera que  
 se separan de los alcoholes monohidroxilados de la fase gaseosa. Preferiblemente, al menos aproximadamente el  
 50% en peso de los glicoles se condensan en la primera etapa de condensación, y esta corriente puede contener  
 hidroxiacetona. Esta etapa puede ir seguida de condensación de los alcoholes monohidroxilados presentes.  
 10 Preferiblemente, al menos aproximadamente el 50% en peso de los alcoholes monohidroxilados se condensan en la  
 segunda etapa de condensación. Puede emplearse una etapa de condensación posterior para separar aldehídos y  
 cetonas presentes. Sin embargo, en determinadas realizaciones, estos aldehídos y cetonas pueden condensarse  
 con los alcoholes monohidroxilados o pueden permanecer con la corriente no condensada o pueden dividirse con  
 una porción restante con la corriente no condensada y una porción que se condensa con los alcoholes  
 monohidroxilados. Cuando los aldehídos y las cetonas se condensan en una fase diferenciada, preferiblemente  
 15 al menos aproximadamente el 50% en peso de los aldehídos y las cetonas presentes se condensan en la etapa de  
 condensación posterior. La temperatura específica de cada etapa puede seleccionarse basándose en la presión de  
 funcionamiento y el punto de ebullición de los compuestos presentes. La corriente que contiene glicerol se recircula  
 preferiblemente al reactor de deshidratación, y los aldehídos y las cetonas se recirculan preferiblemente al reactor de  
 hidrogenación. Cuando se condensa en una fase diferenciada, la hidroxiacetona se recircula preferiblemente a la  
 20 fase de hidrogenación.

El enfriamiento para las etapas de condensación puede lograrse mediante cualquier método adecuado, tal como el  
 uso de al menos un intercambiador de calor, o a través de al menos una pared del recipiente del separador.  
 25 Alternativamente, puede usarse al menos una columna de destilación para realizar al menos una separación de la  
 corriente de producto (o una fracción de la misma) de la reacción de hidrogenación. En otras realizaciones, se usa al  
 menos un compresor en lugar de o además de al menos un enfriador (por ejemplo, un intercambiador de calor).  
 Aunque los condensadores y las columnas de destilación son separadores particularmente preferidos, pueden  
 emplearse también otros dispositivos de separación, tal como se conoce en la técnica (por ejemplo, alambiques,  
 30 ciclones, membranas, y similares, y los basados en los principios de absorción y adsorción).

#### Corrientes de recirculación

El procedimiento puede hacerse funcionar de un modo de "un solo paso", sin recirculación de los materiales  
 separados. Sin embargo, en determinadas realizaciones puede ser deseable recoger las corrientes de materiales  
 35 separados u otros materiales de los diferentes puntos en el procedimiento, o bien para recircular a diferentes puntos  
 en el procedimiento de las realizaciones preferidas, como materia prima en otros procedimientos, para la separación  
 o el fraccionamiento adicional en otro equipo, para almacenamiento y/o bien para su uso como producto final. Por  
 ejemplo, una corriente de efluente de la segunda etapa 4 de separación puede recircularse al primer separador 2. La  
 corriente recirculada puede ser una corriente gaseosa, y puede contener opcionalmente (o consistir sólo en) gas  
 40 hidrógeno. En otra realización, una corriente de efluente de la segunda etapa 4 de separación se recircula a la  
 primera etapa 1 de reacción; por ejemplo, una corriente de recirculación que incluye uno o más glicoles se recircula  
 a la primera etapa 1 de reacción. En aún otra realización, una corriente de efluente de la segunda etapa de  
 separación se recircula a la segunda etapa 3 de reacción, por ejemplo, una corriente de recirculación que incluye  
 45 hidroxiacetona.

#### Corriente de producto de alcohol monohidroxilado

La composición de la corriente de producto puede variar dependiendo de una variedad de factores, incluyendo cómo  
 se hace funcionar la segunda etapa de separación. Por ejemplo, en una realización, sólo se eliminan los gases  
 50 residuales no condensables a presión atmosférica y temperatura ambiente normal. En esta realización particular, la  
 composición de la corriente de producto puede incluir alcoholes monohidroxilados y alimentación y productos  
 intermedios reaccionados de manera incompleta. Los materiales reaccionados de manera incompleta pueden incluir,  
 dependiendo de la magnitud de las reacciones, al menos uno de glicerol, glicoles, aldehídos e hidroxiacetona. Tales  
 corrientes de producto mixtas pueden ser útiles en determinadas aplicaciones, o pueden ser útiles para  
 55 procesamiento adicional en un momento o ubicación diferente para producir productos o productos intermedios  
 valiosos.

Alternativamente, la segunda etapa de separación puede separar los gases no condensables y una o más corrientes  
 líquidas condensadas de la corriente de producto. La composición de las corrientes puede depender del  
 60 funcionamiento de la segunda etapa de separación, pero generalmente, para la corriente de gas no condensable tal  
 como se describió anteriormente, la composición de la corriente líquida condensada contiene normalmente al menos  
 uno de glicoles y gliceroles. La corriente de producto puede incluir también alcoholes monohidroxilados, que son  
 generalmente los productos más deseables del procedimiento. Otros productos intermedios, tales como aldehídos e  
 hidroxiacetona pueden estar presentes en la corriente de producto, la corriente líquida condensada, o ambas  
 65 corrientes. Además, los aldehídos y la hidroxiacetona pueden estar presentes juntos en una corriente o separados  
 entre las corrientes, dependiendo del funcionamiento de la segunda etapa de separación. La corriente líquida

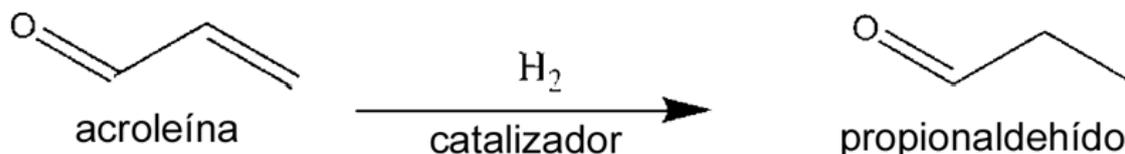
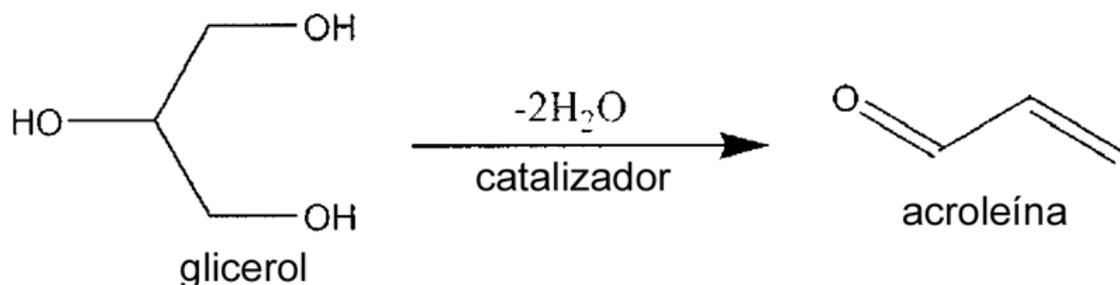
condensada puede almacenarse, usarse en determinadas aplicaciones, reintroducirse en el procedimiento a diferentes tiempos y/o ubicaciones, o recircularse. En determinadas realizaciones, la corriente líquida condensada se recircula a la primera etapa de reacción. La corriente de producto puede usarse para un fin deseado, o almacenarse.

- 5 En determinadas realizaciones, la segunda etapa de separación separa los gases no condensables y dos corrientes líquidas condensables de la corriente de producto. La corriente de gas no condensable es normalmente tal como se describió anteriormente. Las dos corrientes líquidas condensadas pueden caracterizarse como una rica en glicoles y posiblemente glicerol con la otra rica en hidroxiacetona. Las corrientes de producto son ricas en alcoholes monohidroxilados. Las corrientes líquidas condensadas pueden recircularse al procedimiento en, por ejemplo, la  
10 primera etapa de reacción y/o la segunda etapa de reacción, o pueden recogerse para otros usos o procesarse en un momento o lugar posterior.

15 La composición real de la corriente de producto cuando otras dos corrientes líquidas condensadas van a producirse a partir de la misma tiene preferiblemente una composición que depende del funcionamiento del sistema global. Por ejemplo, una composición típica es deseablemente de aproximadamente el 90% o más en peso de alcohol monohidroxilado con hidroxiacetona, propionaldehído y otros compuestos de carbonilo como posibles contaminantes. Si el funcionamiento de la segunda etapa de separación se cambia de manera que se emplea una temperatura inferior para la separación de hidroxiacetona, es probable que haya menos hidroxiacetona en la corriente de producto, pero son posibles pérdidas adicionales de alcohol. Si la temperatura aumenta, sin embargo, la  
20 cantidad de hidroxiacetona en la corriente de producto puede aumentar. Alternativamente, cambios en las condiciones de hidrogenación puede dar como resultado más aldehídos/cetonas presentes en la corriente de producto.

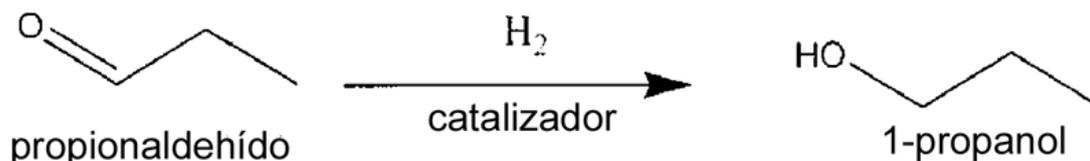
#### 25 Modificaciones del procedimiento - Deshidratación e hidrogenación combinadas

En otra realización, la primera etapa de reacción puede implicar opcionalmente una combinación de reacciones de deshidratación e hidrogenación. Una etapa de hidrogenación adicional puede realizarse posteriormente a esta etapa de reacción. Al menos una porción del hidrógeno usado en el procedimiento puede añadirse a la primera etapa de  
30 reacción, tal como se ilustra en la figura 1 con la corriente 28 de hidrógeno, para, por ejemplo, mejorar la conversión de al menos una porción del alcohol polihidroxilado en alcohol monohidroxilado. Para la conversión de glicerol en 1-propanol, las ecuaciones de reacción son:



35

El propionaldehído puede convertirse entonces en propanol en esta etapa de reacción o en otra.



40

Otros alcoholes o mezclas de alcoholes pueden producirse variando la alimentación de material al reactor y/o cambiando las condiciones de reacción. Por ejemplo, pueden alimentarse propilenglicol o etilenglicol. Además, la presión de reacción puede variarse, favoreciendo presiones superiores, por ejemplo, las conversiones de glicerol en 1-propanol y favoreciendo presiones inferiores la conversión de glicerol en una mezcla de etanol, metanol y propanol  
45 convirtiendo la primera etapa de reacción el glicerol en el correspondiente aldehído o mezcla de aldehídos.

El reactor 1 puede incluir un lecho mixto de catalizadores de hidrogenación y deshidratación. El reactor 1 puede incluir también un lecho de catalizador(es) de deshidratación en serie con un lecho mixto de catalizador(es) de hidrogenación. Los catalizadores de hidrogenación y deshidratación preferidos incluyen los descritos anteriormente.

5 En una realización, se emplea un lecho mixto de aproximadamente el 90% en peso de catalizador de deshidratación y el 10% en peso de catalizador de hidrogenación. En otra realización, desde aproximadamente el 10% hasta aproximadamente el 35% en peso, o desde aproximadamente el 35% en peso hasta aproximadamente el 55% en peso del lecho mixto es catalizador de hidrogenación. En aún otras realizaciones, hasta aproximadamente el 90% en peso del lecho mixto es catalizador de hidrogenación. En realizaciones en las que hay tanto un lecho de deshidratación como un lecho mixto, estos lechos pueden estar encerrados en alojamientos de reactor diferenciados, o pueden estar en un alojamiento común. En realizaciones adicionales, puede haber más de un lecho de un tipo dado o puede haber más de un lecho de cada uno.

15 Cuando se emplea un lecho de catalizador mixto, con o sin un lecho de catalizador de deshidratación, se prefiere normalmente alimentar al menos una porción del gas hidrógeno al reactor 1, normalmente una cantidad subestequiométrica de hidrógeno basándose en la conversión completa de glicerol en 1-propanol. La cantidad de hidrógeno alimentado es normalmente de desde aproximadamente el 40% hasta aproximadamente el 500% de la cantidad estequiométrica, pero en algunos casos puede ser ventajosamente de desde tan sólo el 10% o menos hasta aproximadamente el 10000% o más de la estequiométrica.

20 En una realización preferida, se emplea una cantidad de hidrógeno en la primera etapa de reacción para lograr un alto grado de conversión en propionaldehído con un bajo grado de conversión en alcohol. Por ejemplo, pueden estar presentes acroleína y propionaldehído en una razón en peso de desde aproximadamente 6:1 hasta aproximadamente 0:10, o desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 0:10, o incluso desde aproximadamente 3:7 hasta aproximadamente 0:10, o desde aproximadamente 1,5:8,5 hasta aproximadamente 0:10, o desde aproximadamente 0,1:10 hasta aproximadamente 1:9. La cantidad de hidrógeno que reacciona en esta realización es normalmente de aproximadamente 1 mol por mol de glicerol; sin embargo, debido a la naturaleza reversible de la reacción y la posibilidad de reacción adicional a alcohol, se prefiere generalmente una cantidad algo en exceso de aproximadamente una razón molar 1:1 y por debajo de aproximadamente una razón molar 1:2.

25 La reducción de la cantidad de acroleína en la corriente de producto ofrece beneficios relacionados con la seguridad y facilidad de separación de agua de la mezcla de reacción. Cuando no tiene lugar hidrogenación debido a la ausencia de catalizador de hidrogenación o de hidrógeno, uno de los productos de reacción principales es la acroleína. La acroleína es generalmente un producto intermedio no deseado debido a su inestabilidad, toxicidad y carcinogenicidad. Por motivos de seguridad, se desea mantener una concentración relativamente baja de acroleína en el sistema, y no realizar etapas que den como resultado su concentración.

30 Si el agua no se elimina tras la primera etapa de reacción, se elimina en su lugar posteriormente en el procedimiento, tal como después de que la etapa de hidrogenación haya convertido los productos intermedios en alcoholes. La eliminación del agua en este punto posterior en el procedimiento puede ser significativamente más difícil debido a la presencia de compuestos tales como 1-propanol y etanol que pueden formar azeótropos con el agua y/o tener puntos de ebullición significativamente más próximos al del agua y el producto intermedio acroleína. Por ejemplo, el punto de ebullición (a 1 atmósfera) de la acroleína es de 52,5°C, el punto de ebullición de 1-propanol es de 97,2°C, el punto de ebullición de etanol es de 78,5°C y el punto de ebullición de propionaldehído es de 48,8°C.

35 La conversión de al menos una porción de la acroleína en propionaldehído en la primera etapa de reacción puede reducir deseablemente la concentración de acroleína dentro del sistema generalmente, y también puede facilitar la separación del agua permitiendo que el agua se separe de una corriente que comprende propionaldehído, tal como la corriente 12, que tiene un punto de ebullición relativamente inferior, en lugar de 1-propanol, que tiene un punto de ebullición relativamente alto, o acroleína. La separación del agua del propionaldehído en vez de 1-propanol tiene la ventaja adicional del azeótropo de propionaldehído-agua que tiene un contenido en agua de sólo aproximadamente el 2% en peso en lugar de aproximadamente el 28% en peso para 1-propanol a 1 atmósfera. Una de la infinidad de ventajas de la configuración de reactor combinado es que soporta el aislamiento y la eliminación de agua antes de la conversión de los productos intermedios en alcohol monohidroxilado, lo que a su vez reduce la complejidad de lograr una corriente de producto de alcohol monohidroxilado de alta calidad con poca agua presente.

40 En una realización preferida del lecho mixto de catalizador de hidrogenación y deshidratación, se añade suficiente hidrógeno a la primera etapa de reacción para equilibrar los requisitos de calor de la deshidratación endotérmica con la generación de calor de la hidrogenación exotérmica. La cantidad de hidrógeno reaccionada para equilibrar aproximadamente los requisitos de calor dependerá del grado de conversión del glicerol en diversos compuestos en este punto en el procedimiento, tales como acroleína, propionaldehído, propanol, formaldehído, acetona, propanol, metanol, etanol e hidroxilacetona. La cantidad de calor perdido a través de las paredes del reactor así como cualquier aumento o disminución de temperatura deseado por todo el reactor también puede considerarse en el equilibrado del calor requerido para la deshidratación endotérmica con la hidrogenación exotérmica. En algunas realizaciones, la cantidad de hidrógeno reaccionada para equilibrar aproximadamente los requisitos de calor puede ser de aproximadamente dos tercios a aproximadamente tres cuartos de un mol de hidrógeno por mol de glicerol. En

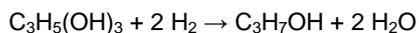
5 otras realizaciones, la cantidad de hidrógeno reaccionada puede ser de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,7 moles de hidrógeno por mol de glicerol o de aproximadamente 0,06 a aproximadamente 0,5 moles de hidrógeno por mol de glicerol, o incluso de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3 moles de hidrógeno por mol de glicerol. Tal como se comentó anteriormente, la cantidad real de hidrógeno está preferiblemente en exceso ligeramente de esta cantidad. Al menos el equilibrado parcial de los requisitos de calor para estas reacciones puede mejorar la eficacia de energía a través de la utilización directa del calor generado durante la hidrogenación. El calor de la hidrogenación exotérmica puede recogerse también, tal como con intercambiadores de calor, y usarse en otros puntos dentro del procedimiento o para otros usos totalmente tal como una fuente de calor para la planta de producción, o la localidad cercana.

10 En determinadas realizaciones, la cantidad de hidrógeno añadida a la primera etapa de reacción puede ajustarse basándose en diversas mediciones tales como las velocidades de flujo relativas de glicerol e hidrógeno, la temperatura de salida del lecho de reactor, la comparación de la temperatura de entrada y salida del lecho de reactor, el análisis de la composición de la corriente de salida del lecho de reactor, etc.

15 Alternativamente, pueden lograrse resultados similares usando más hidrógeno pero limitando la cantidad de catalizador, limitando de ese modo eficazmente la magnitud de la hidrogenación que se produce en la primera etapa de reacción. De manera similar, los diferentes catalizadores presentes dentro del lecho combinado pueden distribuirse para soportar una transferencia de energía térmica apropiada y la gestión de las reacciones que tienen lugar.

#### Única etapa de reacción

25 En otra realización, tal como se representa en el esquema de la figura 2, toda la deshidratación e hidrogenación tiene lugar en una única etapa de reacción, seguida por etapas de separación para eliminar el hidrógeno y agua en exceso. La etapa de reacción en esta realización incluye uno o más lechos de reactor con catalizadores de deshidratación e hidrogenación para la conversión de la fase gaseosa de alcoholes polihidroxilados en alcoholes monohidroxilados. La conversión de glicerol en 1-propanol se logra según la siguiente reacción neta:



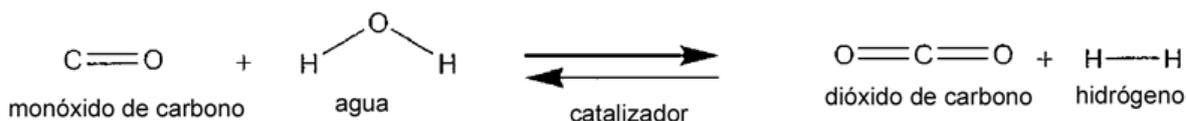
Diferentes condiciones de reacción pueden conducir a diferentes productos. Por ejemplo, presiones de reactor inferiores favorecen una mezcla de alcoholes.

35 La figura 2 muestra esquemáticamente una realización de un procedimiento de este tipo en el que la conversión de glicerol se produce en el reactor 355. En esta realización, la corriente de alimentación que comprende glicerol y agua se alimenta al reactor 355. El gas 332 hidrógeno se mezcla con la corriente de alimentación de glicerol en el reactor 355 o antes del reactor. La corriente de alimentación gaseosa con hidrógeno entra en contacto con el catalizador en el reactor 355 a aproximadamente 300°C. Catalizadores adecuados son los que soportan una reacción de múltiples etapas, tal como una mezcla de catalizador de deshidratación y catalizador de hidrogenación tal como se describió anteriormente. La reacción puede tener lugar en dos etapas en donde la primera etapa implica deshidratación (eliminación de agua) del glicerol. Los catalizadores adecuados para las reacciones de deshidratación incluyen materiales ácidos tales como ácidos minerales, y ácido fosfórico sobre diversos soportes sólidos tales como alúmina o sílice. Otros materiales ácidos incluyen ácidos sólidos tales como  $\gamma$ -alúmina, silicatos de aluminio, zeolitas, y similares. En la segunda etapa, el producto deshidratado se hidrogena (adición de hidrógeno). Los catalizadores de hidrogenación adecuados incluyen níquel y metales preciosos tales como níquel, cobre y metales del grupo de platino (platino, paladio, rodio, rutenio, osmio, iridio, y similares). Estas dos etapas de reacción se combinan preferiblemente, como con un lecho de catalizador mixto, pero en algunos casos lechos de reacción separados para cada catalizador o un lecho de catalizador mixto y un lecho con un único catalizador pueden usarse juntos en un único reactor. En algunas realizaciones, un lecho de reactor puede ser una columna de destilación reactiva en la que se condensan productos intermedios y se recirculan de nuevo a la fase de entrada caliente en donde se vaporizan de nuevo y se mezclan con la corriente 311 de alimentación o se añaden directamente al reactor 355 y fluyen en contacto con el catalizador. La mezcla 356 de propanol, agua e hidrógeno sale del reactor 355 a un separador 307 de condensación en el que se aísla el hidrógeno 333 sin reaccionar, y opcionalmente se devuelve al reactor 355. La mezcla 318 de agua y propanol líquida pasa al módulo 308 de eliminación de agua en el que el propanol se seca para dar una corriente 319 de alcohol utilizable y una corriente 341 de agua de subproducto.

60 En otras realizaciones, pueden usarse diversos intercambiadores de calor, vaporizadores, enfriadores, condensadores, sopladores y bombas en el procedimiento. La figura 2a muestra esquemáticamente una realización de este tipo con intercambiador 351 de calor recuperador, calentador 353 y soplador 309. En diferentes configuraciones, pueden usarse variaciones, tales como cuando un intercambiador 351 de calor recuperador y/o calentador 353 puede incorporarse en el reactor 355. De manera similar, pueden integrarse enfriadores y/o condensadores en el separador 307 de condensación, o fabricarse separados.

65 Suplementación con hidrógeno del desplazamiento de agua-gas

La reacción de desplazamiento de agua-gas representa un equilibrio entre monóxido de carbono y agua en un lado de la ecuación, y dióxido de carbono e hidrógeno en el otro:



5

El catalizador se selecciona preferiblemente para reducir la temperatura de funcionamiento para esta reacción. La propia reacción se conoce bien, habiéndose estudiado durante muchos años. Los catalizadores adecuados incluyen los basados en Fe/Cr, Cu/ZnO, Pt/Ce y sulfuros de Co/Mo. Diferentes catalizadores dan como resultado diferentes requisitos de temperatura para la reacción. Por ejemplo, las temperaturas de funcionamiento típicas cuando se emplea catalizador de Fe/Cr están en exceso de aproximadamente 350°C, mientras que las de Cu/ZnO son normalmente de desde aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 300°C, y las de Pt/Ce son normalmente de desde aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 500°C. Algunos de los catalizadores requieren la presencia de agentes o productos químicos adicionales para mantener la actividad. Por ejemplo, los sulfuros de Co/Mo requieren la presencia de azufre en la corriente de reacción para mantener la actividad. En determinadas realizaciones, estos agentes pueden añadirse a la mezcla de reacción, pueden arrastrarse desde una etapa de procesamiento anterior con uno de los reactivos, tal como por ejemplo, sulfatos o ácido sulfúrico que está presente en una corriente de alimentación de glicerol tras la transesterificación catalizada con ácido con ácido sulfúrico, o el agente puede omitirse, y se hace provisión para la regeneración periódica del catalizador. El agente puede eliminarse en una etapa de procedimiento posterior, o dejarse en la corriente de producto. En algunas realizaciones, el agente se recicla preferiblemente. Según los catalizadores se identifican, sus requisitos de temperatura pueden determinarse fácilmente, y emplearse dentro del procedimiento para producir alcohol.

La reacción de desplazamiento de agua-gas puede hacerse funcionar a lo largo de una amplia gama de presiones. Normalmente, se ejecuta a una presión de desde aproximadamente 1 bar hasta aproximadamente 20 bar. Aunque el equilibrio no se ve fuertemente afectado por la presión, la velocidad de reacción aumenta a medida que la presión aumenta debido al aumento de las colisiones entre las moléculas. El funcionamiento fuera de este intervalo también es posible, y la presión de funcionamiento real puede seleccionarse basándose en otros parámetros tales como, por ejemplo, los requisitos de presión para etapas de procesamiento antes o después del reactor de desplazamiento.

Tal como se muestra en la figura 3, puede emplearse una reacción de desplazamiento de agua-gas para proporcionar hidrógeno para el procedimiento. En los reactores de deshidratación e hidrogenación, pueden producirse reacciones secundarias en diversas condiciones que dan como resultado la formación de monóxido de carbono que, cuando está presente, puede recuperarse y recircularse con el hidrógeno residual. En una realización, el producto secundario monóxido de carbono con hidrógeno 61 residual se recicla a procedimiento posteriormente a la primera etapa 51 de reacción. Aunque la figura 3 representa un reactor 52 de desplazamiento de agua-gas empleado en un sistema con un reactor de lecho combinado y un reactor de hidrogenación, puede emplearse en cualquiera de los procedimientos dados a conocer en el presente documento que utilizan hidrogenación y tienen, o puede hacerse que tengan, monóxido de carbono (CO) presente. Como tal, puede emplearse opcionalmente para proporcionar o suplementar el hidrógeno para el procedimiento posterior de una etapa de reacción de deshidratación, o una etapa de reacción combinada, o posteriormente a una etapa de escisión oxidativa. Si está presente una de estas etapas de reacción, el sistema de reacción de desplazamiento de agua-gas puede acoplarse a una corriente de recirculación en donde están presentes CO y agua. En determinadas realizaciones, las condiciones de procedimiento pueden ajustarse para garantizar que está presente suficiente monóxido de carbono para la cantidad de hidrógeno que va a prepararse con la reacción de desplazamiento de agua-gas. En diversas realizaciones, las condiciones de procedimiento pueden ajustarse para garantizar que la mayoría del monóxido de carbono presente experimenta la reacción de desplazamiento de agua-gas para producir hidrógeno para el procedimiento.

En la reacción de desplazamiento de agua-gas integrada en el procedimiento mostrado en la figura 3, el monóxido de carbono se combina con agua en un reactor 52 sobre un catalizador para producir gas hidrógeno, dióxido de carbono y agua 62. La corriente 62 rica en hidrógeno se separa entonces 53 para eliminar el agua 63. La corriente 64 agotada en agua se alimenta al segundo reactor 54 para la hidrogenación, en algunas realizaciones con hidrógeno 26 adicional del sistema de desplazamiento de agua-gas o de otra parte. La mezcla 65 hidrogenada se separa para eliminar los alcoholes y la corriente 67 de gas, compuesta principalmente por hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, se separa 56 mediante adsorción a presión variable para eliminar el dióxido 68 de carbono con el hidrógeno y monóxido de carbono recirculados como corriente 61.

La unidad 56 de adsorción a presión variable incluye un material adsorbente a base de zeolita que adsorbe CO<sub>2</sub> a alta presión y lo desorbe cuando la presión se reduce. La corriente agotada en CO<sub>2</sub> puede recircularse como fuente de hidrógeno y CO dentro del procedimiento. La corriente de CO<sub>2</sub> purgada puede ventilarse a la atmósfera, o recogerse si se desea. Las condiciones de alta presión son preferiblemente de desde aproximadamente 3 bar (absoluta) hasta aproximadamente 11 bar (absoluta). Preferiblemente, la condición de baja presión es a o cerca de

la presión atmosférica. Sin embargo, pueden emplearse presiones superiores o inferiores siempre que la presión sea menor que la condición de alta presión. Si se expresa una presión inferior a la atmosférica, pueden requerirse sopladores y/o compresores para manipular la corriente de gas a baja presión.

5 Otras etapas de funcionamiento en esta realización, tales como para el primer reactor 51, las etapas 53, 55 de separación y el reactor 54 de hidrogenación son en gran medida similares a las descritas en otras realizaciones. En algunas circunstancias, pueden emplearse composiciones de corriente algo diferentes. Por ejemplo, la recirculación de monóxido de carbono y la posterior conversión de monóxido de carbono en dióxido de carbono en la reacción de desplazamiento de agua-gas puede aumentar la cantidad de estos compuestos en el sistema.

10 La figura 1, tal como se describió anteriormente, también ilustra como un diagrama de bloques una realización de un procedimiento para convertir alcoholes polihidroxilados incluyendo glicerol y glicoles en alcoholes monohidroxilados. Se hace reaccionar un material 10 de alimentación que incluye glicerol y agua en una primera etapa 1 de reacción con al menos glicerol parcialmente deshidratado en la corriente de alimentación. El material de alimentación está o bien en forma gaseosa o bien se vaporiza dentro del reactor o antes de entrar en el reactor. La vaporización puede lograrse aumentando la temperatura o reduciendo la presión de la corriente, o mediante una combinación de elevación de la temperatura y disminución de la presión. Temperaturas adecuadas son de desde aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 400°C y presiones adecuadas son de desde aproximadamente 1 bar hasta aproximadamente 7 bar (absoluta). Las condiciones preferidas para la producción de un producto rico en 1-propanol incluyen temperaturas de aproximadamente 265°C a aproximadamente 305°C y presiones de aproximadamente 4 a aproximadamente 7 bar (absoluta). Las condiciones preferidas para la producción de una corriente de alcohol mixta, tal como una que incluye metanol, etanol y 1-propanol incluyen temperaturas de desde aproximadamente 250°C hasta aproximadamente 305°C y presiones de aproximadamente 1 bar (absoluta).

25 La corriente 12 de producto de deshidratación sale de la etapa de reacción y entra en una primera etapa 2 de separación. La corriente 12 de producto de deshidratación se condensa al menos parcialmente para producir una corriente 13 líquida que contiene al menos una porción del agua presente en la corriente 12 reaccionada. La corriente 13 líquida puede contener también al menos algunas de las impurezas presentes que están presentes en la corriente 10 de alimentación o generadas en la etapa 1 de reacción. La condensación en la etapa 2 de separación puede lograrse reduciendo la temperatura o elevando la presión, tal como comprimiendo el gas, o mediante una combinación de enfriamiento y aumento de la presión. Tal enfriamiento y/o aumento de presión pueden lograrse dentro de la etapa 2 de separación o antes de que la corriente 12 reaccionada entre en la etapa 2 de separación. Puede añadirse también hidrógeno 25 a la etapa de separación. El hidrógeno 25 añadido en este punto puede participar en la separación que tiene lugar, por ejemplo, barriendo el espacio de cabeza de gas presente en el dispositivo de separación o reduciendo la presión parcial de otros componentes en la etapa 2 de separación.

40 La corriente 14 gaseosa abandona la etapa 2 de separación y entra en la segunda etapa 3 de reacción. En la segunda etapa 3 de reacción, la corriente 14 gaseosa, que puede incluir aldehídos y alcoholes, acetonas y acroleína, reacciona con hidrógeno sobre un catalizador de hidrogenación tal como se describió anteriormente en una reacción exotérmica. El hidrógeno puede introducirse en la primera etapa 2 de separación, o en la segunda etapa 26 de reacción, o en ambas. El hidrógeno puede añadirse también en porciones, como con una etapa de reacción de múltiples fases en donde una porción del hidrógeno se añade y se permite que reaccione, luego se añade una porción adicional de hidrógeno y se permite que reaccione. La secuencia de adición de hidrógeno y reacción puede repetirse durante fases adicionales de reacción. Opcionalmente, la temperatura de la mezcla de reacción puede limitarse, reducirse o controlarse mediante cualquier método y/o aparato adecuado, tal como mediante enfriamiento de la alimentación 14 gaseosa, enfriamiento del equipo tal como con bobinas o camisas de enfriamiento, o añadiendo equipo de enfriamiento entre las fases de la etapa de reacción.

50 La corriente 16 de material reaccionado sale de la segunda etapa 3 de reacción y entra en la segunda etapa 4 de separación. La corriente 16 de material reaccionado se condensa al menos parcialmente para producir una corriente 20 de producto que contiene al menos un alcohol monohidroxilado. El material 27 no condensado puede contener glicerol sin reaccionar, productos intermedios reaccionados de manera incompleta, tales como aldehídos, acroleína, hidroxilacetona, y otros compuestos. La condensación en la segunda etapa 4 de separación puede lograrse reduciendo la temperatura o elevando la presión, tal como comprimiendo el gas, o mediante una combinación de enfriamiento y aumento de la presión. Tal enfriamiento y/o aumento de presión puede lograrse dentro de la etapa 4 de separación o antes de que la corriente de material reaccionado entre en la segunda etapa 4 de separación.

60 La naturaleza de la separación que se produce en la segunda etapa 4 de separación puede ajustarse dependiendo de la temperatura y presión de funcionamiento. Por ejemplo, a medida que la temperatura disminuye, o la presión aumenta, o ambas, se condensan más materiales y la composición de la corriente 20 de producto y la corriente 27 no condensada cambia.

65 En determinadas realizaciones, la segunda etapa 4 de separación puede hacerse funcionar como una condensación de múltiples fases con diferentes materiales líquidos eliminados en diferentes condiciones de condensación para acomodar, por ejemplo, diferentes productos, para proporcionar mejor selectividad o mejor pureza de una corriente particular, o para facilitar mejor la recirculación de corrientes. Pueden emplearse dos, tres o más fases. En

determinadas realizaciones, más de una fase puede usar las mismas condiciones. La figura 4 ilustra una realización de una segunda etapa de separación de múltiples fases que incluye tres etapas de condensación. La corriente 16 de material reaccionado se enfría con la etapa 131 de enfriamiento, y entra en la primera etapa 101 de separación de fase. La corriente 21 líquida, que incluye glicoles, se elimina de la corriente 114 gaseosa. Las condiciones de funcionamiento de la primera etapa 101 de separación de fase son, para el funcionamiento a 1 atmósfera, una temperatura de preferiblemente desde aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 185°C basándose en los puntos de ebullición de glicerol, propilenglicol, etilenglicol e hidroxiacetona. Para la operación a otras presiones, la temperatura puede ajustarse basándose en el cambio en el punto de ebullición de los materiales que están separándose.

La corriente 114 gaseosa se enfría adicionalmente en la etapa 132 de enfriamiento y entra en la segunda etapa 102 de separación de fase. La corriente 24 líquida, que incluye hidroxiacetona, se elimina de la corriente 117 gaseosa. Las condiciones de funcionamiento de la segunda etapa 102 de separación de fase son, para el funcionamiento a 1 atmósfera, preferiblemente de aproximadamente 100°C a aproximadamente 143°C basándose en los puntos de ebullición de hidroxiacetona y los alcoholes monohidroxilados presentes. Si está presente poco o nada de 1-propanol, se emplea una temperatura de desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 143°C. Para el funcionamiento a otras presiones, estas temperaturas pueden ajustarse basándose en la diferencia en el punto de ebullición de los materiales que están separándose.

La corriente 117 gaseosa se enfría adicionalmente en la etapa 133 de enfriamiento y entra en la tercera etapa de 103 separación de fase. La corriente 20 líquida que incluye uno o más alcoholes monohidroxilados se elimina de la corriente 22 gaseosa que incluye gas hidrógeno. Las condiciones de funcionamiento de la tercera etapa 103 de separación de fase son, para el funcionamiento a 1 atmósfera, una temperatura de preferiblemente desde aproximadamente 58°C hasta aproximadamente 62°C, dependiendo de los puntos de ebullición de los alcoholes monohidroxilados presentes y los aldehídos y las cetonas presentes. En determinadas realizaciones, la presencia o ausencia de compuestos particulares permite la operación a temperaturas algo diferentes. Por ejemplo, si está presente poco o nada de acetona, pero está presente acroleína, el extremo inferior del intervalo de temperatura puede ser de tan sólo aproximadamente 55°C. De manera similar, si está presente poco o nada de acetona o acroleína, el extremo inferior del intervalo de temperatura puede ser de tan sólo aproximadamente 52°C. Para el funcionamiento a otras presiones, estas temperaturas pueden ajustarse basándose en la diferencia en el punto de ebullición de los materiales que están separándose.

En realizaciones adicionales, los materiales separados del procedimiento pueden recircularse de nuevo al procedimiento. La figura 5 muestra una realización en la que las corrientes de una segunda etapa 4 de separación de tres fases, tal como se muestra en la figura 3, se recirculan al procedimiento. La corriente 21 líquida se recircula a la primera etapa 1 de reacción. La corriente 22 gaseosa se recircula a la primera etapa 2 de separación. La corriente 24 líquida se recircula a la segunda etapa 3 de reacción. La figura 6 muestra otra realización en la que la segunda etapa de reacción tiene lugar en dos etapas 3A y 3B. Además, se usan dispositivos 41, 42 y 43 de intercambio de calor opcionales para ajustar la temperatura de la alimentación 15 al reactor 3A, y la corriente de productos intermedios entre las fases 17 de reactor y la corriente 16 reaccionada final de la segunda etapa de reacción. Pueden usarse dispositivos 41, 42 y 43 de intercambio de calor opcionales, por ejemplo, como enfriadores intermedios entre las fases dentro del reactor 3, o como calentadores si se desea. Tales dispositivos de intercambio de calor, cuando se usan, pueden estar presentes entre algunas fases del reactor y ausentes entre otras o pueden estar presentes entre todas las fases del reactor.

Las realizaciones alternativas pueden incluir opcionalmente etapas tales como encaminar la corriente 22 gaseosa a la primera etapa 1 de reacción, y encaminar la corriente 22 gaseosa a la segunda etapa 3 de reactor. Cuando la corriente 22 gaseosa se recircula dentro del procedimiento, puede permitir una reducción en la cantidad de hidrógeno añadida en 25 ó 26, porque el producto ya está al menos parcialmente hidrogenado. Otras corrientes pueden dirigirse a otras ubicaciones también. Por ejemplo, la corriente 24 líquida puede recircularse a la primera etapa 1 de reacción.

La recirculación de corrientes de procedimiento y fracciones de las mismas puede emplearse también en otra parte en el procedimiento. Por ejemplo, con una segunda etapa de separación de una única fase, la corriente 22 gaseosa puede recircularse tal como se describió anteriormente.

Las realizaciones adicionales incluyen el almacenamiento de las corrientes líquidas eliminadas de la segunda etapa 4 de separación y el procesamiento de la corriente en un tiempo o ubicación diferente. El material separado puede recircularse al procedimiento en un momento posterior o ejecutarse en el procedimiento por separado del material de alimentación de glicerol reciente.

En otras realizaciones, puede generarse hidrógeno en el sitio para su uso en el procedimiento. El hidrógeno puede generarse, por ejemplo, internamente dentro del lecho 1 de reactor combinado integrando una pequeña cantidad de catalizador de reformado, tal como conocen los expertos en la técnica, dentro del lecho de catalizador mixto, o al inicio del lecho de catalizador mixto. Este enfoque podría proporcionar una pequeña cantidad de hidrógeno, tal como se necesita para convertir la acroleína en propionaldehído pero cantidades insuficientes para promover la producción

de alcoholes monohidroxilados.

En otras realizaciones, pueden generarse mayores cantidades de hidrógeno en el sitio en otras configuraciones tal como se ilustra en la figura 7. En la figura 7 se forma hidrógeno reformando con vapor una porción de la corriente intermedia después del primer reactor 51 a hidrógeno y monóxido de carbono pero antes de la primera etapa de separación. Este hidrógeno está entonces disponible para hidrogenar otros compuestos dentro de una etapa de hidrogenación posterior. La presencia de aldehídos y acroleínas después del primer reactor hace que esta corriente sea muy adecuada para el reformado con vapor, especialmente cuando está presente vapor de agua también. Para controlar la cantidad de hidrógeno generada y la cantidad de productos intermedios consumidos, en una realización, una porción de la corriente 12 de salida del primer reactor 51 se desvía como corriente 71. Esta corriente desviada puede reintroducirse antes del reactor 52 de desplazamiento de agua-gas como corriente 72 o después del reactor de desplazamiento de agua-gas como corriente 73, dependiendo de la cantidad de subproducto de monóxido de carbono generado en el primer reactor 51. Otra ventaja de esta configuración es su integración con la separación 56 de fase gaseosa que puede ser, por ejemplo, una unidad de adsorción a presión variable. Tras la segunda etapa 55 de separación en la que los líquidos 20 de producto se aíslan de los compuestos gaseosos, la corriente 56 gaseosa se hace pasar a una separación de fase gaseosa para eliminar dióxido de carbono de hidrógeno y monóxido de carbono. Para lograr la eliminación de la mayoría del dióxido de carbono, puede salir algo de hidrógeno y monóxido de carbono con la corriente 68 de escape. Estos gases pueden quemarse en el reactor 75 para generar calor que es necesario para la etapa de reformado con vapor endotérmica en el reactor 70. Con esta configuración, puede lograrse un aumento global en la eficacia del procedimiento y puede eliminarse hidrógeno o reducirse como materia prima a partir del procedimiento.

En determinadas realizaciones, el procedimiento se adapta para emplear una disolución de glicerol diluida. Por ejemplo, se alimenta una disolución de glicerol al 20% en peso a un primer reactor de deshidratación e hidrogenación combinado, a una presión de desde aproximadamente 5 bar (absoluta) hasta aproximadamente 7 bar (absoluta). La temperatura de entrada del reactor combinado es de desde aproximadamente 280°C hasta aproximadamente 300°C y la mezcla de glicerol/agua se alimenta conjuntamente con hidrógeno. La introducción de hidrógeno en el reactor permite que se emplee una temperatura de entrada menor que si se produjera acroleína. El equilibrio de la deshidratación endotérmica de glicerol a acroleína con la hidrogenación de acroleína a propionaldehído produce un gradiente de temperatura más uniforme a lo largo de la sección de deshidratación del reactor de lecho mixto. El extremo lejano del reactor combinado puede configurarse para una hidrogenación final en la que la temperatura se aumenta hasta desde aproximadamente 350°C hasta aproximadamente 400°C. Esta temperatura elevada proporciona beneficios tales como mejor intercambio de calor de la corriente de salida con la de entrada, y la supresión de la formación de 1-propanol en el reactor debido a que el equilibrio se mantiene.

Tras abandonar el reactor combinado, la mezcla de reacción gaseosa que consiste en agua, propionaldehído, acroleína y trazas de otros subproductos tales como ácido propiónico e hidroxiacetona, se enfría. Tras enfriar, el gas se mezcla con un excedente de hidrógeno y monóxido de carbono y se hace pasar a través de un reactor de desplazamiento de agua-gas en donde el monóxido de carbono se hace reaccionar con agua para formar dióxido de carbono e hidrógeno.

La mezcla de reacción se enfría entonces adicionalmente y se introduce en una columna de destilación. La destilación de la mezcla puede realizarse en una columna de destilación regular, en donde se destila a aproximadamente la presión de funcionamiento del sistema. Esto produce una fracción volátil superior rica en propionaldehído. La pureza de la corriente de propionaldehído (también conocido como propanal) puede estar limitada por un azeótropo de propionaldehído-agua, tal como se muestra en la figura 8.

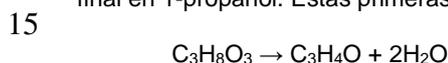
La separación puede mejorarse adicionalmente mediante el uso de hidrógeno como gas de barrido. Muchos compuestos de alto punto de ebullición, tales como ácido propiónico y similares, pueden eliminarse en las colas de alambique junto con agua. El arrastre de componentes de punto de ebullición intermedio depende más del diseño y funcionamiento de la columna.

La corriente volátil a partir de la destilación contiene normalmente propionaldehído principalmente y una pequeña cantidad de agua. Esta corriente puede recalentarse usando calor dentro del procedimiento o a partir de una fuente externa, e introducirse en un reactor de hidrogenación. En el reactor de hidrogenación, se hacen reaccionar propionaldehído y acroleína para formar 1-propanol. Otros aldehídos de cadena más corta se hacen reaccionar también para formar etanol y metanol. La reacción es de naturaleza exotérmica y los productos de reacción se enfrían, por ejemplo, en un reactor de tubo enfriado de manera constante o varios reactores con enfriamiento intermedio, usando la mezcla de glicerol/agua de entrada. En el reactor de hidrogenación hay algo de formación de subproductos tales como ácido propiónico, dipropil éter y monóxido de carbono. El tiempo de residencia, el catalizador y la temperatura en este reactor, así como la especie química presente, determina la cantidad de monóxido de carbono y otros compuestos formados. La corriente resultante contiene 1-propanol, etanol, metanol, agua, excedente de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y trazas de subproductos tales como ácido propiónico. La mezcla resultante se hace pasar a través de un condensador en donde se separan 1-propanol, otros alcoholes de cadena corta, agua y subproductos y la disolución resultante tiene un contenido en 1-propanol por encima del 90% en peso.

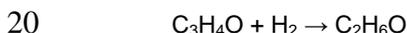
Los gases que no se condensan se conducen a un absorbedor a presión variable (PSA) en donde el dióxido de carbono se separa junto con una pequeña parte del monóxido de carbono e hidrógeno, mientras que el resto del hidrógeno y monóxido de carbono se recircula al procedimiento.

#### 5 Integración de la reacción de desplazamiento de agua-gas en la producción de alcohol monohidroxilado a partir de glicerol

10 La reacción de desplazamiento de agua-gas permite que se genere gas hidrógeno a partir de monóxido de carbono y agua. La conversión de glicerol en alcoholes monohidroxilados requiere hidrógeno. Las figuras 3 y 7 ilustran un procedimiento para convertir glicerol en alcohol monohidroxilado que utiliza la reacción de desplazamiento de agua-gas para suministrar al menos una parte del hidrógeno necesario. En determinadas realizaciones, esta conversión puede tener lugar convirtiendo glicerol en acroleína, y luego acroleína en propionaldehído antes de la conversión final en 1-propanol. Estas primeras dos etapas se muestran a continuación:



(Deshidratación de glicerol a acroleína-endotérmica)



(Hidrogenación de acroleína a propionaldehído-exotérmica)

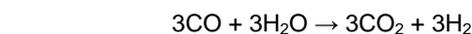
25 Estas dos reacciones pueden tener lugar en el reactor combinado con un catalizador de deshidratación e hidrogenación combinado suministrado con hidrógeno. Si de aproximadamente el 60% a aproximadamente el 80% de la acroleína se convierte en propionaldehído, la reacción es autotérmica (los requisitos de calor de la reacción endotérmica se satisfacen mediante la reacción exotérmica).

30 La eficacia de la conversión de glicerol en alcoholes monohidroxilados, tales como 1-propanol, con el hidrógeno proporcionado mediante la reacción de desplazamiento de agua-gas, puede evaluarse tal como se describe a continuación. El análisis de otras especies es análogo, con una eficacia global similar.

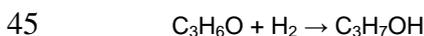
En la primera etapa, el glicerol se convierte en monóxido de carbono e hidrógeno:



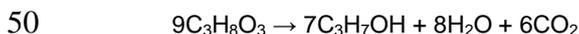
(Reformado de glicerol) Esta reacción va seguida posteriormente por la reacción de desplazamiento de agua-gas:



(Reacción de desplazamiento de agua-gas) Se forman un total de 7 moléculas de  $\text{H}_2$  por cada molécula de glicerol convertida. Este hidrógeno está disponible entonces en la reacción de glicerol a propionaldehído (ecuaciones mostradas anteriormente) y para la hidrogenación del propionaldehído a 1-propanol:



(Formación de 1-propanol) La ecuación neta para la conversión de glicerol en 1-propanol con producción de hidrógeno mediante glicerol es:

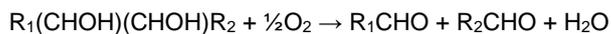


(glicerol a propanol con generación de hidrógeno interna)

55 La ecuación neta muestra que el valor teórico para la eficacia de conversión de glicerol en 1-propanol es de siete novenos, o aproximadamente el 80%. La eficacia real es probablemente inferior (por ejemplo, de aproximadamente el 60% o menos). Las eficacias de conversión de glicerol en otros alcoholes monohidroxilados pueden determinarse de un modo similar, y se esperan eficacias similares.

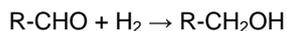
#### 60 Producción oxidativa en fase gaseosa de metanol y etanol

65 La figura 9 ilustra esquemáticamente un procedimiento de conversión de glicerol en fase gaseosa de una realización preferida en la que el glicerol se convierte en una mezcla de metanol-etanol de alcoholes mediante un procedimiento 100 en fase gaseosa-líquida empleando compuestos intermedios de aldehído y temperaturas relativamente bajas, por ejemplo, por debajo de 400°C. En esta realización, el glicerol 111 se alimenta a un reactor 102 de escisión oxidativa junto con una fuente de oxígeno, tal como aire 121. Catalizadores adecuados (por ejemplo, rodio o cromo) soportan la escisión oxidativa del enlace carbono-carbono en dioles vecinos, produciendo aldehídos más pequeños:



5 en la que  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo  $C_{1-4}$ , alqueno  $C_{1-4}$ , alquino  $C_{1-4}$ , hidroxialquilo  $C_{1-4}$ , hidroxialqueno  $C_{1-4}$ , hidroxialquino  $C_{1-4}$ , bencilo, fenilo, bencilo sustituido y fenilo sustituido.

10 Para producir alcoholes, los aldehídos pueden reducirse con gas hidrógeno sobre un catalizador adecuado. Los catalizadores para la hidrogenación son los mismos que se comentaron anteriormente. La reacción de hidrogenación se representa mediante el siguiente esquema de reacción.

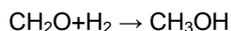


15 Cuando el material de partida es glicerol, la primera etapa de reacción implica la formación de formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) y glicolaldehído (2-hidroxietanal,  $\text{CHOCH}_2\text{OH}$ ), tal como a través de una reacción de oxidación parcial con oxígeno en un reactor catalítico de fase gaseosa-líquida de temperatura relativamente baja, baja presión. Normalmente el oxígeno puede obtenerse de aire, aire purificado, oxígeno puro o una combinación de los mismos. Si se usa aire o aire agotado en oxígeno, el nitrógeno fluirá a través del procedimiento como gas de dilución. Si se desea oxígeno puro el oxígeno puede retirarse del aire con una variedad de métodos conocidos incluyen adsorción a presión variable, técnicas de membrana, técnicas electroquímicas, y otros. Las técnicas electroquímicas pueden proporcionar una superficie de catalizador activa con la capacidad para regular de manera precisa la cantidad de oxígeno presente en las superficies del catalizador. La reacción de escisión de oxígeno es la siguiente:

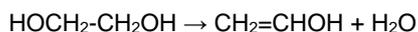


Tal como se muestra en la figura 9, el glicerol 111 y la fuente 121 de oxígeno (por ejemplo, aire) se alimentan al reactor 102 de escisión oxidativa en donde el triol se convierte en formaldehído y glicolaldehído. La reacción es exotérmica y el reactor de catalizador se gestiona a temperaturas de desde aproximadamente  $100^\circ\text{C}$  hasta aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ . Los catalizadores adecuados incluyen diversas sales de rodio, cromo u otros en fase homogénea, en forma sólida o soportadas sobre material sólido tal como alúmina, sílice, carbono, y similares. Puesto que el formaldehído y el agua tienen bajos puntos de ebullición, el formaldehído y el agua se vaporizan con el calor de la reacción y se purgan del reactor con aire agotado al condensador-separador 103, en el que el aldehído y el agua vaporizados se condensan y se eliminan a través de la conexión 114 y el aire agotado se hace pasar fuera del procedimiento en la corriente 123. Alternativamente, si se hace reaccionar todo el oxígeno, el nitrógeno del aire agotado puede fluir también a través de la corriente 114 y funcionar como gas de dilución. Puesto que el glicolaldehído tiene un punto de ebullición mucho más alto, permanece en la fase líquida junto con el glicerol sin reaccionar. Cuando la fase líquida ha experimentado una conversión suficiente (suficiente tiempo de residencia en un tanque o tiempo de reacción en un reactor discontinuo) para convertir la mayoría si no todo el glicerol, el glicolaldehído permanece líquido y sale del reactor 102 a través de la conexión 112, se mezcla con la corriente 114 de formaldehído-agua condensada y se alimenta al reactor 104 de reducción-hidrogenación. En una realización, puede usarse una columna de destilación reactiva para la etapa 102 de escisión oxidativa.

45 La segunda etapa es una etapa de hidrogenación/deshidratación combinada en el reactor 104, en la que los aldehídos se reducen a alcoholes. El formaldehído reacciona con hidrógeno para formar metanol según la siguiente reacción.



50 El glicolaldehído también reacciona con hidrógeno para formar el producto intermedio etanodiol (etilenglicol,  $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ), que puede deshidratarse adicionalmente e hidrogenarse para producir etanol. La etapa de deshidratación da como resultado la formación de alcohol vinílico ( $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ ) y agua, que reacciona adicionalmente con hidrógeno para formar etanol. La corriente resultante de metanol, etanol y agua se retira del procedimiento. Las etapas de reacción son las siguientes.



Tal como se muestra en la figura 9, la disolución de aldehído mixta entra en el reactor 104 de reducción-hidrogenación en el que el formaldehído reacciona para formar metanol y el glicolaldehído reacciona para formar etanodiol. Esta corriente gaseosa-líquida se hace pasar al reactor 106 de hidrogenación-deshidratación en el que el agua se elimina químicamente del diol seguido por la hidrogenación para formar etanol. La corriente 117 mixta que consiste en metanol, etanol, agua, compuestos sin reaccionar traza e hidrógeno, fluye hasta el condensador-separador 107. El gas 133 hidrógeno se separa de los líquidos, se mezcla con el hidrógeno 131 de alimentación y se

hace pasar a la bomba 109, en la que se aumenta la presión y el hidrógeno de alimentación se hace pasar al reactor 104. Los líquidos se hacen pasar al separador 108 de agua en el que se aísla el agua de la corriente de alcohol mixta y se elimina. La separación de agua puede ser un procedimiento de destilación y/o desecación. La corriente 119 de alcohol de producto, que es principalmente etanol y metanol, puede alimentarse a un reactor 2 de biodiesel para suplementar o reemplazar una corriente de alimentación de alcohol reciente.

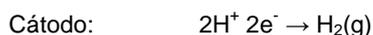
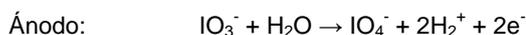
#### Ruta de peryodato para la producción de alcoholes (metanol)

También puede usarse un esquema de oxidación en fase líquida usando ión peryodato para escindir de manera oxidativa el alcohol polihidroxilado a compuestos que contienen carbonilo en una reacción análoga a la oxidación descrita anteriormente.

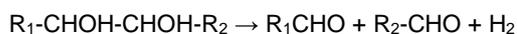


Sin embargo, la regeneración del ión peryodato no se produce fácilmente mediante oxidación con aire u oxígeno, pero puede lograrse a través de un mecanismo electroquímico.

Se ha encontrado ahora que un procedimiento continuo para la escisión oxidativa de polioles usando ión peryodato puede emplearse ventajosamente cuando se proporciona una fuente eléctrica externa para la regeneración como una célula electrolítica. Las semirreacciones son tal como se muestra a continuación.



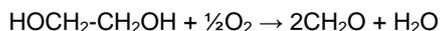
El funcionamiento de la reacción de escisión en una célula electrolítica permite la escisión oxidativa simultánea de un alcohol polihidroxilado, tal como glicerol, y la regeneración del ión peryodato. La hidrogenación posterior de los compuestos que contienen carbonilo, tales como formaldehído, puede llevarse a cabo tal como se describe en otra parte para producir alcoholes monohidroxilados. La reacción neta es:



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son tal como se definieron anteriormente. El hidrógeno generado durante la escisión puede usarse para convertir los carbonilos en alcoholes, tal como mediante métodos descritos en el presente documento. Alternativamente, el hidrógeno puede usarse para otros fines incluyendo como combustible y como reactivo en otras reacciones.

#### Producción en fase gaseosa de metanol mediante escisión oxidativa

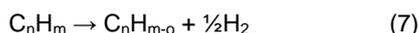
Si la segunda etapa de reacción de la producción oxidativa en fase gaseosa de metanol y etanol, descrita en el presente documento, se cambia desde una etapa de hidrogenación/deshidratación hasta una etapa de hidrogenación únicamente, tras un paso a través de los dos reactores, el glicerol se convierte principalmente en etanodiol y metanol. Estos compuestos se separan fácilmente mediante diversos medios incluyendo, por ejemplo, destilación debido a la diferencia en sus puntos de ebullición. El diol puede devolverse entonces a la etapa de escisión oxidativa y separarse en formaldehído.



La figura 10 es un diagrama de bloques que representa esquemáticamente un procedimiento de este tipo. Se hacen reaccionar glicerol 211 y aire 221 en un reactor 202 oxidativo. El aire agotado con algunas especies 213 volátiles se condensa 203 para recuperar los productos 214 intermedios reaccionados. El aire 223 agotado se elimina o se puede hacerse pasar a través del procedimiento como gas de dilución. La mezcla 212 de reacción del reactor 202 oxidativo se combina con la corriente 214 y se alimenta al reactor 204 de hidrogenación con la corriente 232 de hidrógeno. Los productos de reacción gaseosos y el hidrógeno 215 sin reaccionar se separan en el condensador 205. La fase líquida que contiene etanodiol se devuelve al reactor 202 oxidativo. La fase 216 gaseosa que contiene metanol, hidrógeno y otros gases se separan en el condensador 207. La fase 233 rica en hidrógeno se mezcla con hidrógeno 231 adicional y se comprime 209. La alimentación 232 de hidrógeno se envía al reactor 204 de hidrogenación. La fase 218 líquida del condensador 207 se separa 208 en una corriente 219 rica en alcohol y una corriente 241 principalmente de agua.

#### Producción de hidrógeno a partir de glicerol

Puede generarse hidrógeno en el sitio mediante la deshidrogenación catalítica de hidrocarburos, produciendo más cadenas de hidrocarburos insaturadas:



Pueden tener lugar reacciones análogas con otras moléculas, tales como alcoholes, ésteres de ácidos grasos, aldehídos y cetonas.

5 Esta deshidrogenación puede llevarse a cabo con un catalizador de níquel a baja presión y alta temperatura y es ligeramente endotérmica (10 kJ/mol para  $C_{12}H_{26}$  a  $C_{12}H_{24}$ ). Hay varias materias primas alternativas para un procedimiento de este tipo, incluyendo glicerol y biodiesel.

10 En una realización que utiliza biodiesel como alimentación, puede tomarse una fracción de la alimentación de producto y los hidrocarburos de diesel saturados pueden separarse de algo de su hidrógeno. El tamaño de esta corriente de separación puede ajustarse, por ejemplo, una corriente pequeña puede deshidrogenarse profundamente o una corriente más grande puede deshidrogenarse ligeramente dependiendo de qué producto se desea. Por ejemplo, si se deshidrogena aproximadamente el 15% del producto de biodiesel, resulta un producto ligeramente aromático junto con la producción de suficiente hidrógeno para convertir el glicerol en metanol para la reacción de transesterificación. En otra realización, pueden emplearse los productos secundarios de la conversión de glicerol en alcohol monohidroxilado.

20 En determinadas realizaciones, los hidrocarburos deshidrogenados pueden quemarse para suministrar calor para el procedimiento. Los compuestos deshidrogenados también pueden combinarse para dar el producto de biodiesel, o usarse para otros fines tal como se determina mediante su composición.

#### Ejemplo 1 - Reactor combinado

25 Se alimentó una alimentación líquida de glicerol de calidad técnica al 20% en agua desionizada (DI) a 18 g/h a través de un medidor de flujo a un precalentador donde se vaporizó y se calentó hasta aproximadamente 290°C. Se combinó la alimentación de glicerol-agua con 100 ml/min (25°C, 1 atmósfera) de hidrógeno y se alimentó a un lecho de reactor. Se condensó la corriente de producto reaccionado del lecho de reactor y se analizó el condensado líquido. Se midieron las velocidades de flujo de la corriente líquida condensada y los gases no condensables. Se mantuvo la presión del reactor a aproximadamente 6 bar (absoluta). El lecho de reactor contenía dos zonas de catalizador. La primera zona (la más cercana a la entrada de alimentación) contenía catalizador de deshidratación ( $WO_3/ZrO_2$ , perlas de 1 mm). La segunda zona contenía una cantidad igual de una mezcla del 90% de catalizador de deshidratación ( $WO_3/ZrO_2$ , perlas de 1 mm) y el 10% de catalizador de hidrogenación (Topsoe, granos de 1 mm).

35 Se analizó la corriente líquida condensada mediante cromatografía de gases con un cromatógrafo de gases CP-3800 (Varian Inc., Palo Alto, CA) que funcionaba con una fase móvil de He. Se elevó la temperatura de la columna desde 80°C hasta 250°C. Se determinaron los picos con un detector de ionización de llama.

La corriente líquida condensada tenía la siguiente composición.

Compuesto	Tiempo de retención (min.)	Cantidad (% de área)
Aldehído acético	3,24	11,66
Propionaldehído	3,42	36,96
Acetona	3,50	4,96
Acroleína	3,60	5,08
Metanol	3,74	4,89
Etanol	3,90	2,18
Desconocido	4,17	1,54
1-propanol	4,53	5,56
2-propanol	5,17	1,72
Desconocido	6,94	1,92
Hidroxiacetona	7,12	5,99
Desconocido	8,13	1,20
Ácido propiónico	8,72	3,88
Ácido valérico	9,96	8,57
Desconocido	11,57	3,89
Total	---	100,00

Ejemplo 2 - Reactor de deshidratación

La configuración experimental y el funcionamiento fueron tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque no se añadió hidrógeno. La corriente líquida condensada tenía la siguiente composición e ilustra la producción superior de acroleína.

5

Compuesto	Tiempo de retención (min.)	Cantidad (% de área)
Aldehído acético	3,23	2,21
Propionaldehído	3,41	7,61
Acroleína	3,58	50,42
Desconocido	4,16	1,33
2-pentanol	5,16	4,24
Hidroxiacetona	7,11	23,16
Ácido valérico	9,95	11,03
Total		100,00

Ejemplo 3 - Reactor de deshidratación y reactor de hidrogenación

10 Se calentó una disolución de glicerol al 20% (calidad técnica) en agua DI a 0,3 ml/minuto y se vaporizó y alimentó a un primer reactor tubular (25 mm de diámetro, 250 mm de longitud) que contenía 39 ml (60 g) de catalizador de deshidratación de  $WO_3/ZrO_2$  al 10% (granos de 1 mm), luego a un segundo reactor tubular (12 mm de diámetro, 250 mm de longitud) que contenía 12 ml (11 g) de catalizador de hidrogenación Topsoe (granos de 1 mm). Entre los dos reactores, se añadieron 400 ml/minuto (1 atmósfera, 25°C) de hidrógeno. La temperatura de entrada del primer reactor era de 307°C y la temperatura de salida era de 260°C. La temperatura de entrada del segundo reactor era de 205°C y la temperatura de salida era de 250°C. Se hicieron funcionar ambos reactores a 5 bar (absoluta). Tras salir del segundo reactor, se condensó la corriente de gas y se analizó el condensado mediante cromatografía de gases como en el ejemplo 1. El cromatograma se muestra en la figura 11, que indica la alta conversión en propanol.

15

Ejemplo 4 - Efecto de la presión

Se evaluó el efecto de diferentes presiones de funcionamiento sobre la composición del producto con una configuración de reactor tal como se describe en el ejemplo 3. Los reactivos y las velocidades de flujo de reactivos eran como en el ejemplo 3. Las temperaturas de entrada/salida del primer reactor eran de 290°C y 285°C, respectivamente. Las temperaturas de entrada/salida del segundo reactor eran de 235°C y 265°C, respectivamente. Se varió la presión de funcionamiento del reactor desde 0-6 bar (manométrica). Los resultados analíticos para 1-propanol y propionaldehído en la corriente de producto se muestran en la figura 12.

25

Los resultados analíticos para acetaldehído, acetona, metanol y etanol se muestran en la figura 13. Este gráfico muestra que en estas condiciones de reacción, la selectividad del alcohol por 1-propanol aumenta hasta aproximadamente 4 bar (manométrica). Los resultados analíticos para ácido acético y ácido propanoico en la corriente de producto se muestran en la figura 14.

30

Ejemplo 5

La dependencia de la temperatura y presión del equilibrio de propionaldehído/1-propanol/acroleína se determinó usando un análisis de energía libre para una mezcla de reacción de 1 mol de acroleína, 25 moles de agua y 150 moles de hidrógeno a 1 bar (absoluta) y 4 bar (absoluta) y diversas temperaturas tal como se muestra en las figuras 15 y 16. Estos gráficos muestran que a medida que la temperatura aumenta, hay menos 1-propanol y más propionaldehído presentes en equilibrio. Además, a medida que las presiones aumentan el equilibrio se desplaza hacia la derecha, dando como resultado más 1-propanol, y menos propionaldehído.

35

40

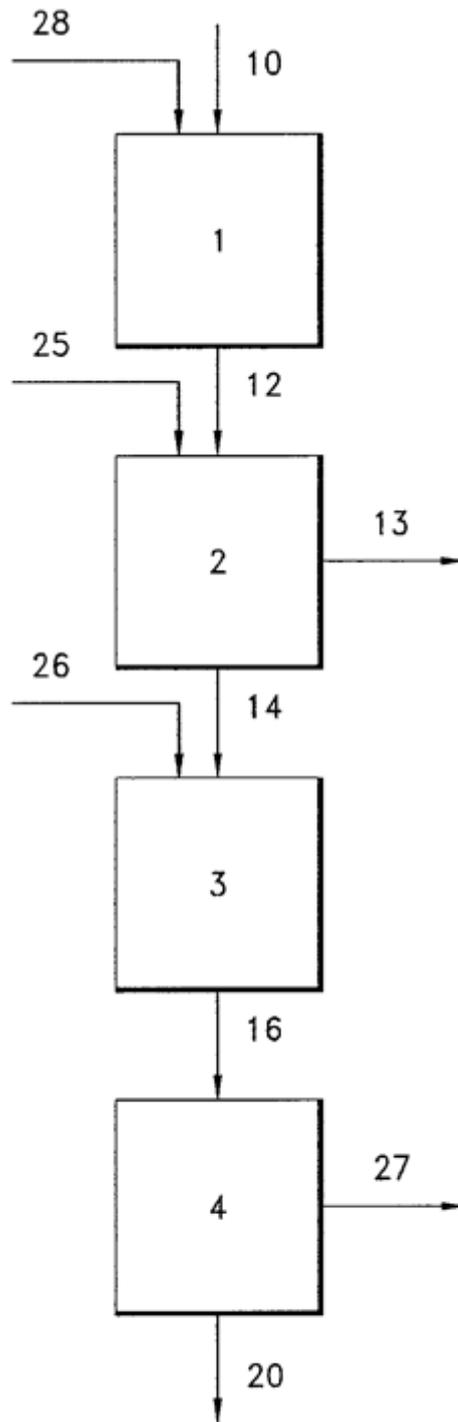
Aunque se prefiere generalmente hacer funcionar el procedimiento según la secuencia de etapas representada en las figuras, en realizaciones alternativas las etapas pueden realizarse en un orden diferente, o combinarse. Por ejemplo, las dos etapas de reacción pueden realizarse antes de cualquier etapa de separación sustancial, o las dos etapas de separación pueden combinarse en una etapa de separación global. También puede realizarse procesamiento adicional sobre la corriente rica en alcohol monohidroxilado para purificarla, separar diversos alcoholes, eliminar el agua, hacer reaccionar los alcoholes, combinarla con otros materiales o cualquier combinación de estas etapas de procesamiento adicionales. Por ejemplo, en una realización, la corriente rica en alcohol monohidroxilado puede tratarse para eliminar al menos algo del agua residual y luego combinarse con un material de diesel o biodiesel. En otra realización, la corriente rica en alcohol monohidroxilado puede tratarse para eliminar al menos algo del agua residual y luego esterificarse, o transesterificarse a ácidos grasos.

45

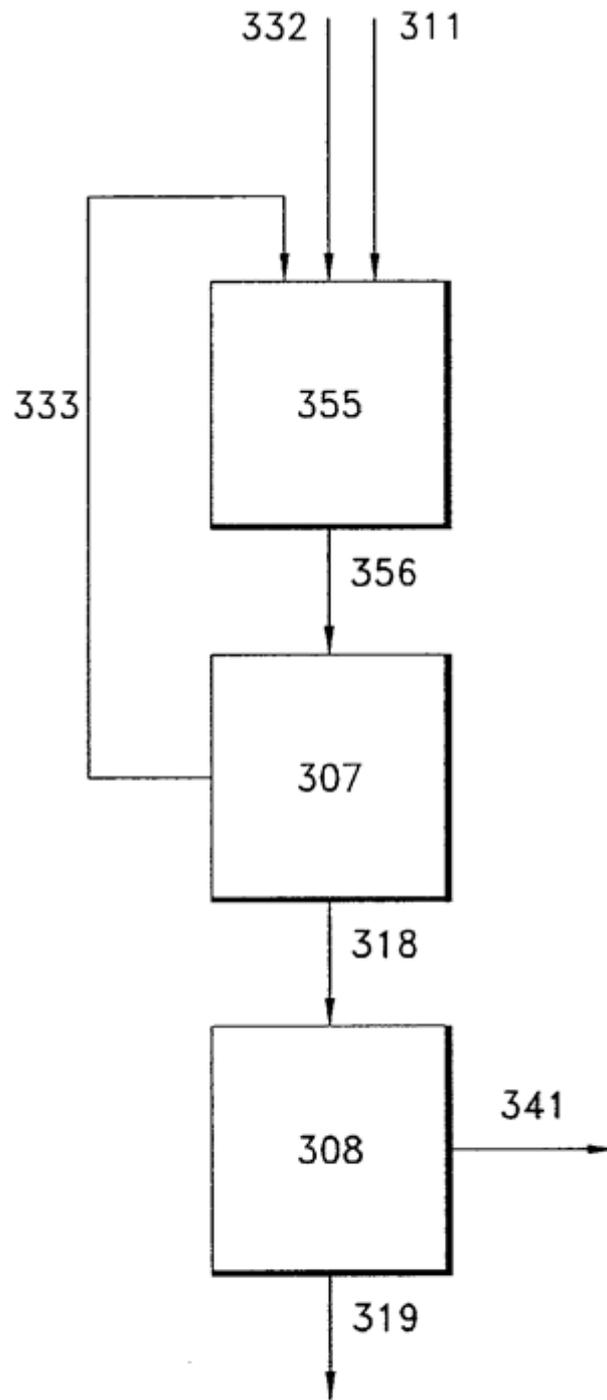
50

## REIVINDICACIONES

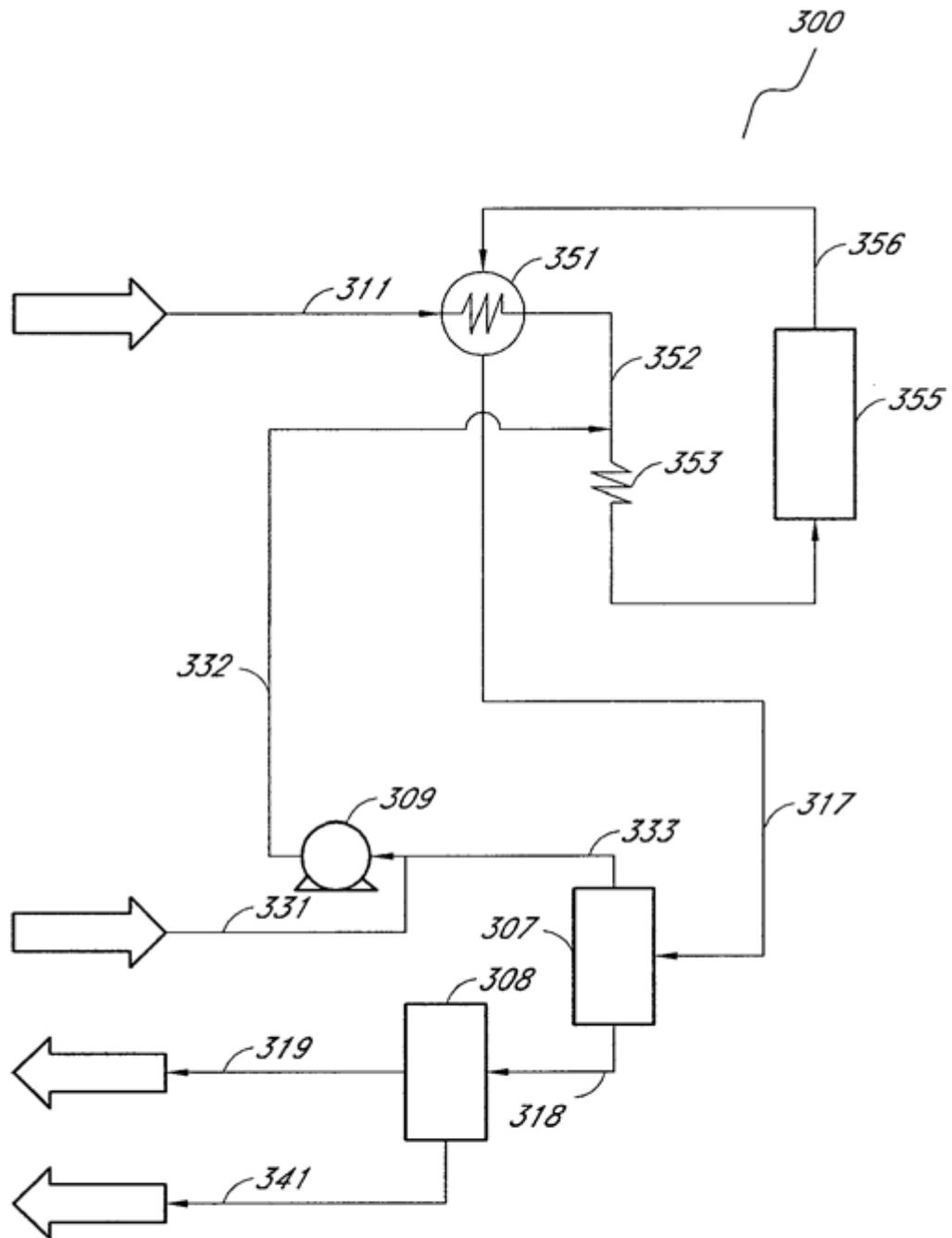
1. Método para convertir glicerol en alcohol monohidroxilado, comprendiendo el método:
  - 5 hacer reaccionar una mezcla gaseosa que comprende glicerol, agua e hidrógeno en un primer lecho de reacción que comprende un sistema de catalizador heterogéneo que comprende un catalizador de deshidratación y un catalizador de hidrogenación, mediante lo cual se produce una primera mezcla reaccionada;
  - 10 separar al menos una porción de la primera mezcla reaccionada en una fracción más volátil y una primera fracción menos volátil en un primer condensador;
  - 15 hacer reaccionar una mezcla de hidrógeno y al menos una porción de la fracción más volátil de la primera mezcla reaccionada en un segundo lecho de reactor que comprende un catalizador de hidrogenación, mediante lo cual se produce una segunda mezcla reaccionada que comprende un alcohol monohidroxilado;
  - separar al menos una porción de la segunda mezcla reaccionada en una segunda fracción menos volátil que comprende un alcohol monohidroxilado y una fracción más volátil en un segundo condensador.
- 20 2. Método según la reivindicación 1, que comprende además introducir al menos una porción de la primera fracción menos volátil de la primera mezcla reaccionada en el primer lecho de reacción.
3. Método según la reivindicación 2, en el que al menos una porción de la primera fracción menos volátil se volatiliza antes de introducirla en el primer lecho de reacción.
- 25 4. Método según la reivindicación 1, que comprende además introducir al menos una porción de la segunda fracción menos volátil en el segundo lecho de reacción.
5. Método según la reivindicación 4, en el que al menos una porción de la segunda fracción menos volátil se volatiliza antes de introducirla en el segundo lecho de reacción.
- 30 6. Método según la reivindicación 1, en el que el primer lecho de reacción cataliza reacciones de deshidratación que requieren calor y reacciones de hidrogenación que generan calor, en el que el calor requerido por las reacciones de deshidratación equilibra aproximadamente el calor generado por las reacciones de hidrogenación.
- 35 7. Método según la reivindicación 6, en el que el calor requerido por las reacciones de deshidratación y el calor generado por la reacción de hidrogenación se equilibran controlando la razón de la cantidad de catalizador de deshidratación con respecto a catalizador de hidrogenación en el primer lecho de reacción.
- 40 8. Método según la reivindicación 6, en el que la mezcla gaseosa comprende además hidrógeno, y en el que el calor requerido por las reacciones de deshidratación y el calor generado por las reacciones de hidrogenación se equilibran controlando la cantidad de hidrógeno presente en la mezcla gaseosa o controlando la razón de hidrógeno con respecto a glicerol.
- 45 9. Método según la reivindicación 8, en el que la mezcla gaseosa comprende además hidrógeno, y en el que el calor requerido por las reacciones de deshidratación y el calor generado por las reacciones de hidrogenación se equilibran controlando la razón de hidrógeno con respecto a glicerol y en el que la razón molar de hidrógeno con respecto a glicerol en la mezcla gaseosa es de desde 0,05:10 hasta 10:10.
- 50 10. Método según la reivindicación 9, en el que la razón molar de hidrógeno con respecto a glicerol en la mezcla gaseosa es de desde 0,1:10 hasta 2:10.



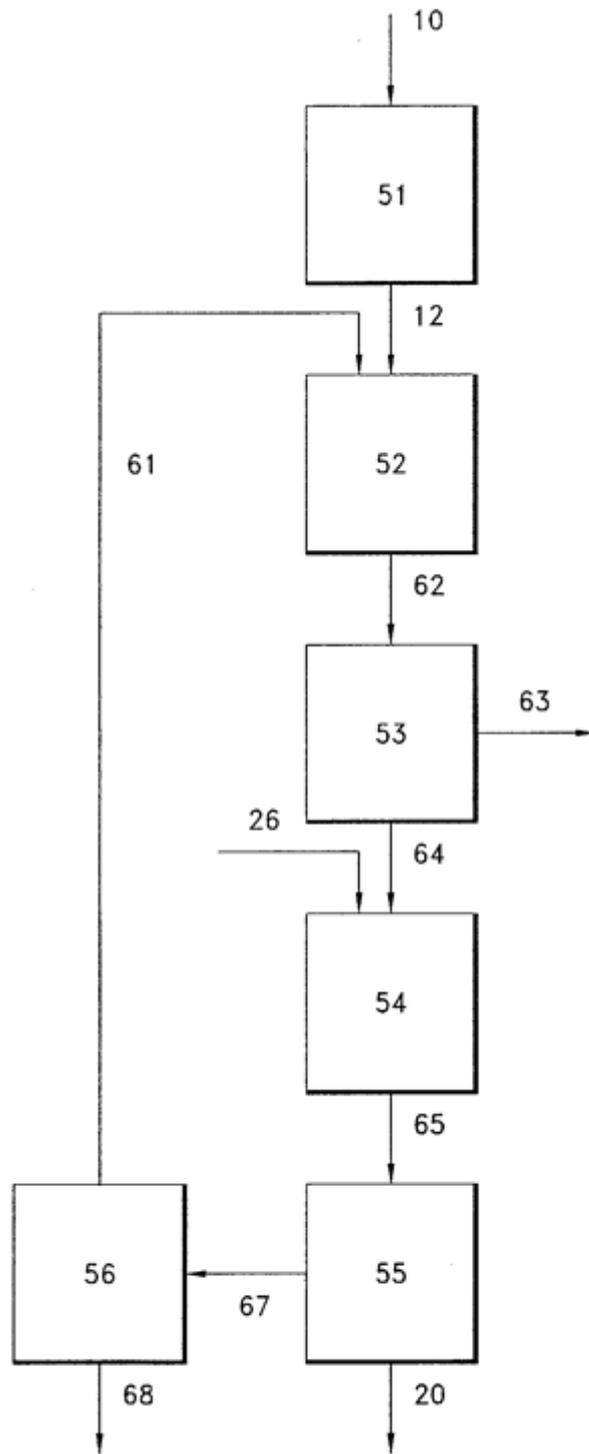
**FIG. 1**



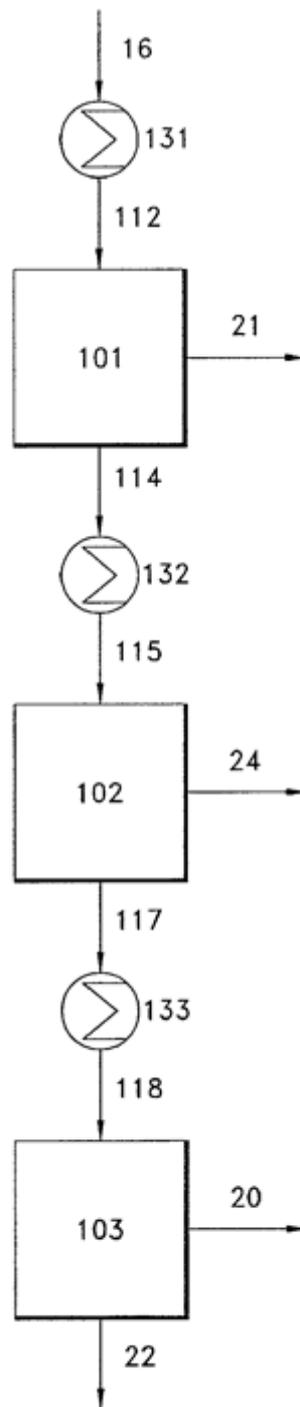
**FIG. 2**



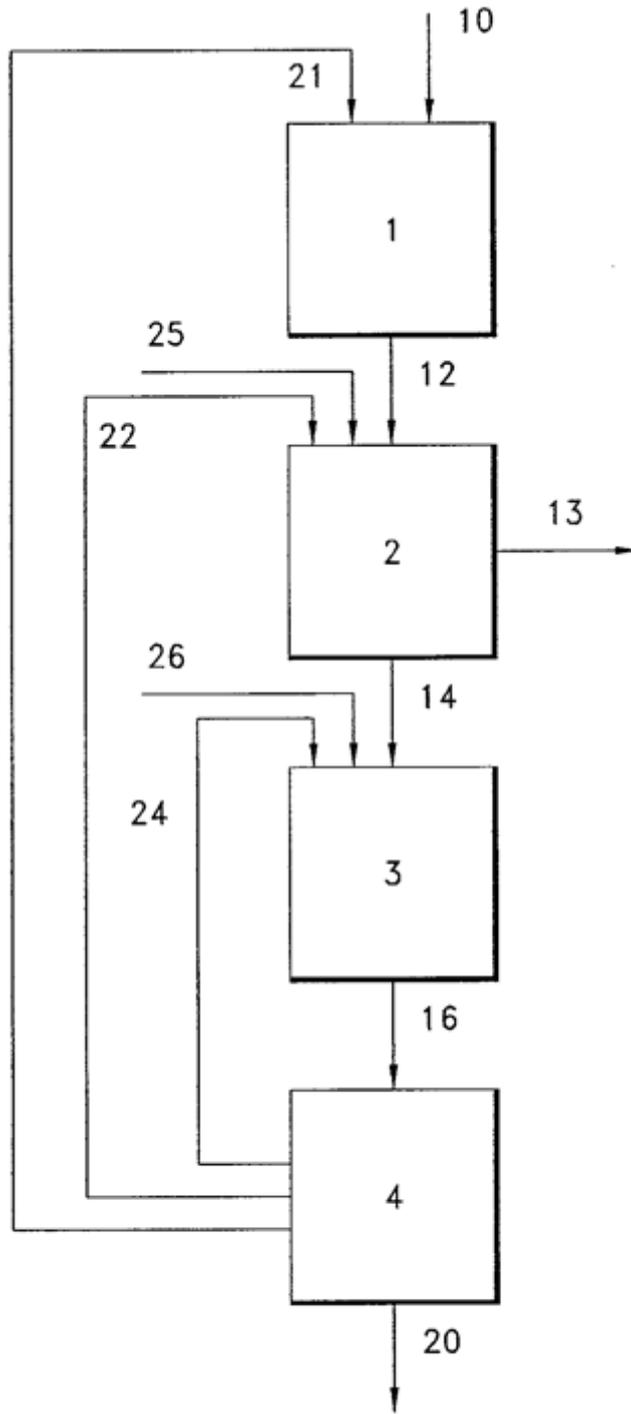
**FIG. 2A**



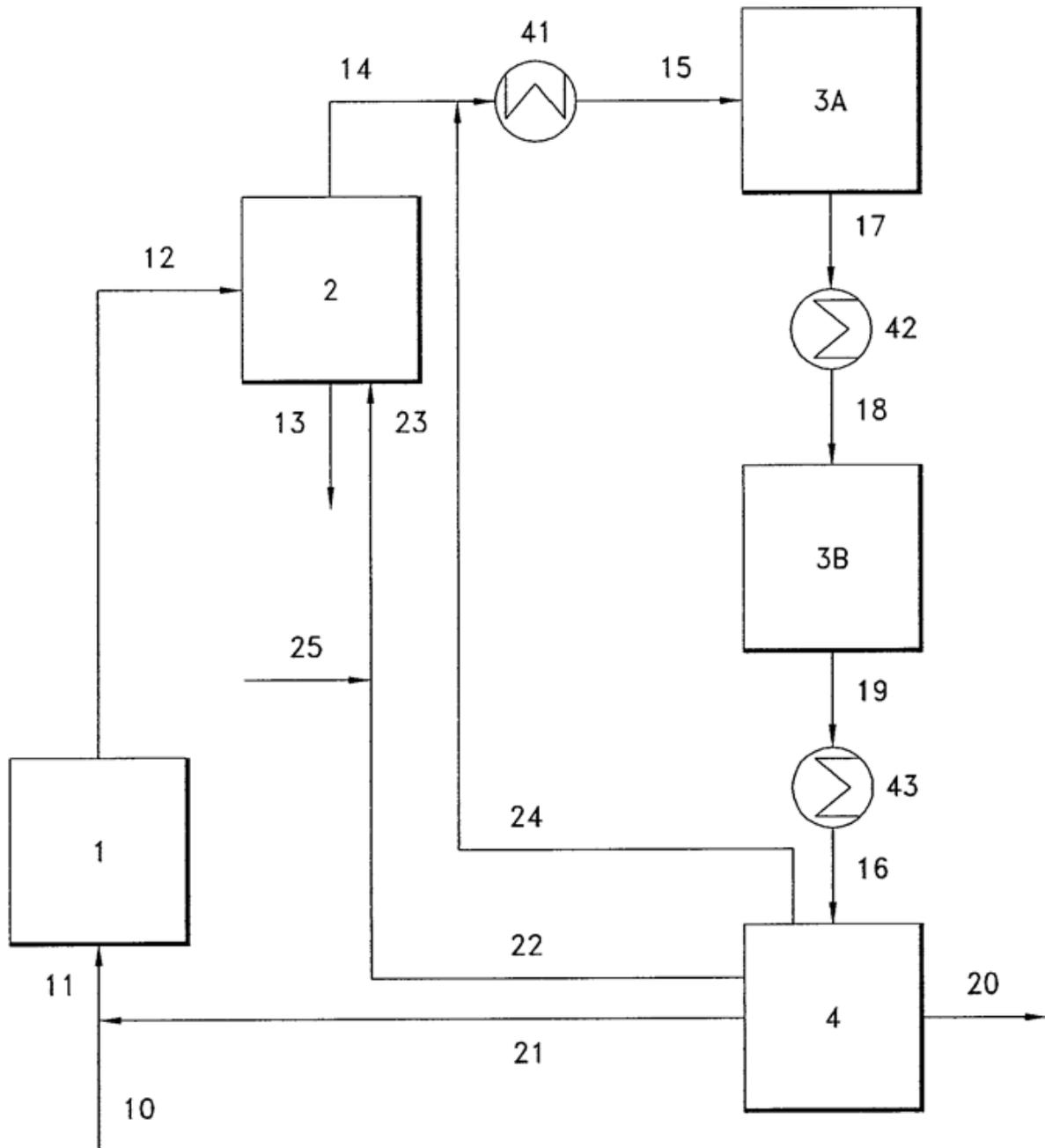
**FIG. 3**



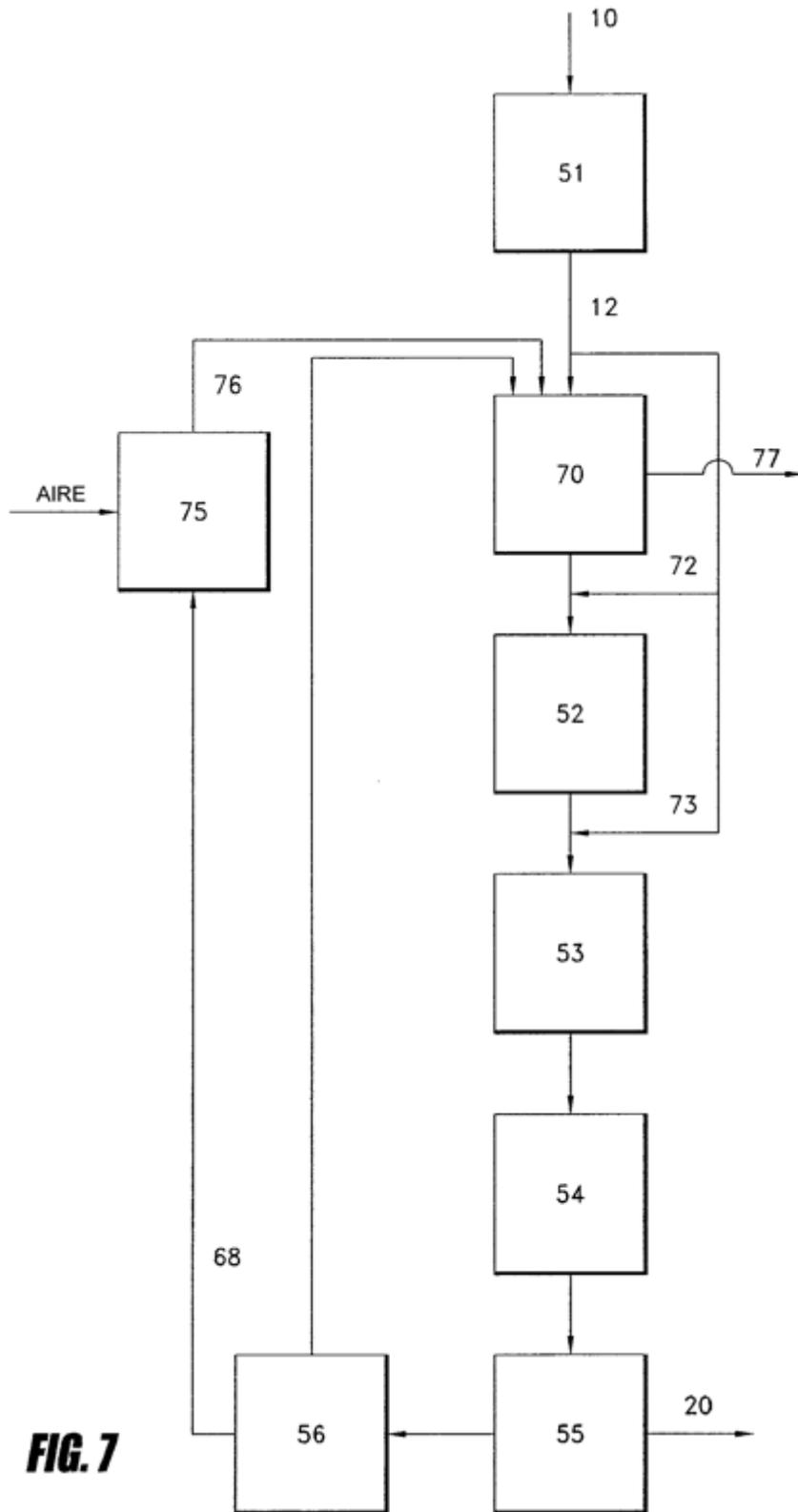
**FIG. 4**



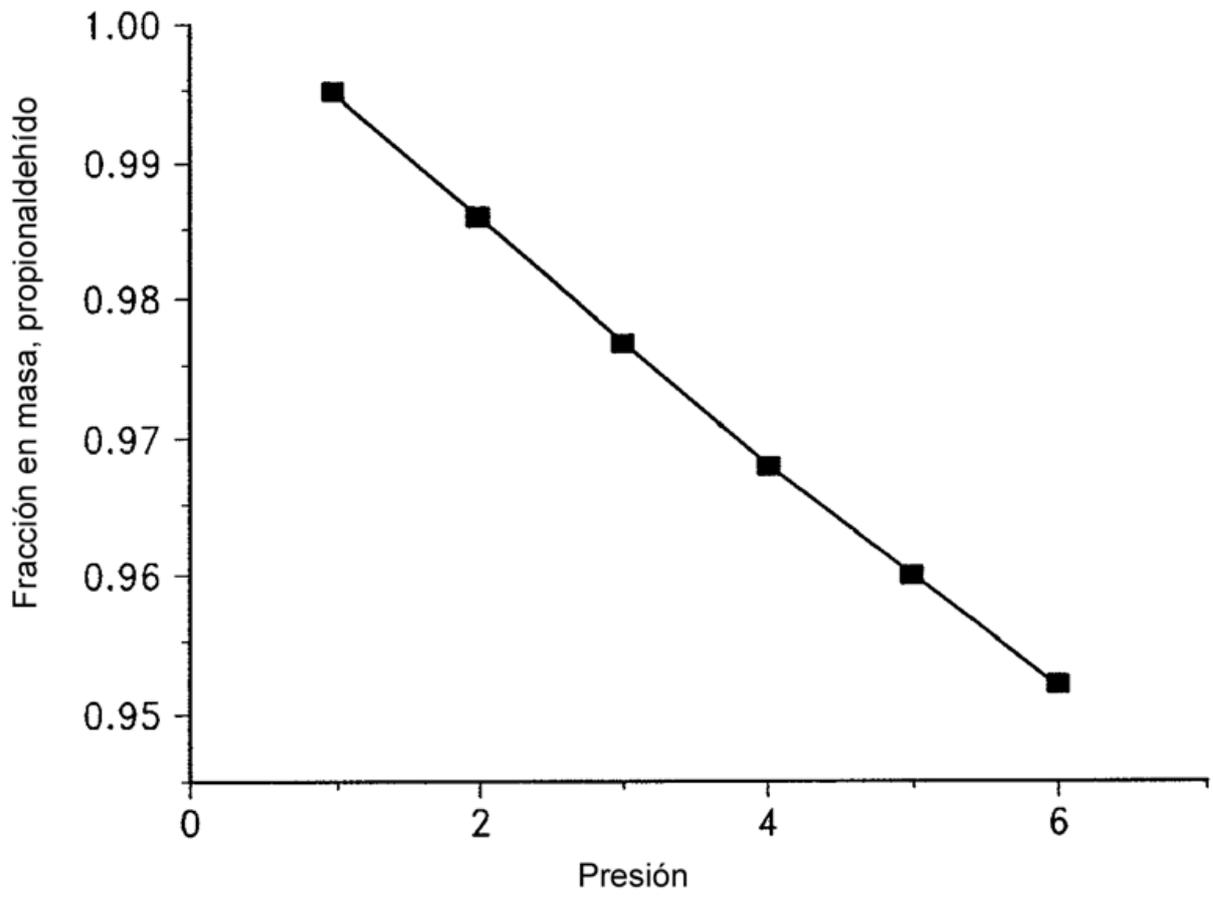
**FIG. 5**



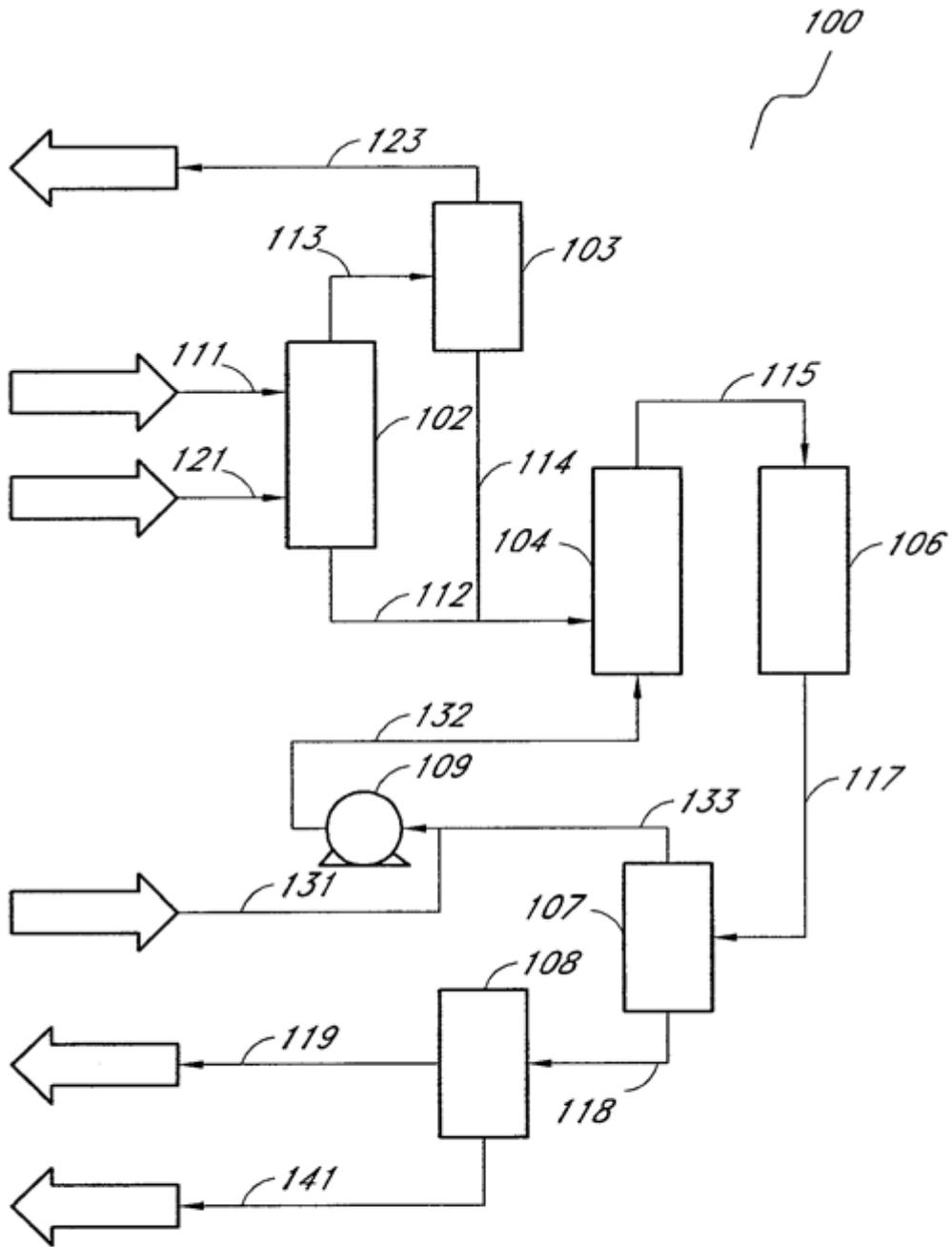
**FIG. 6**



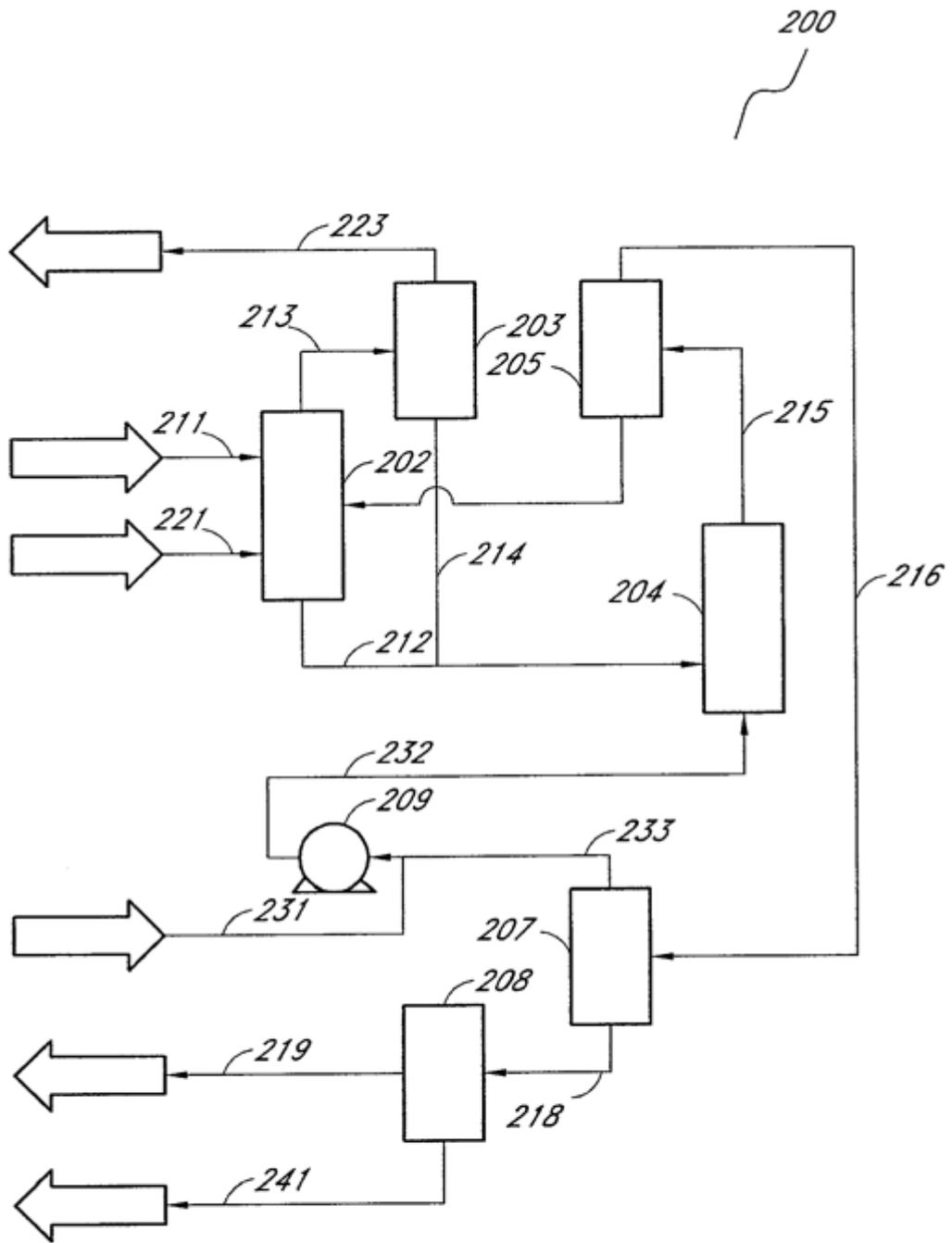
**FIG. 7**



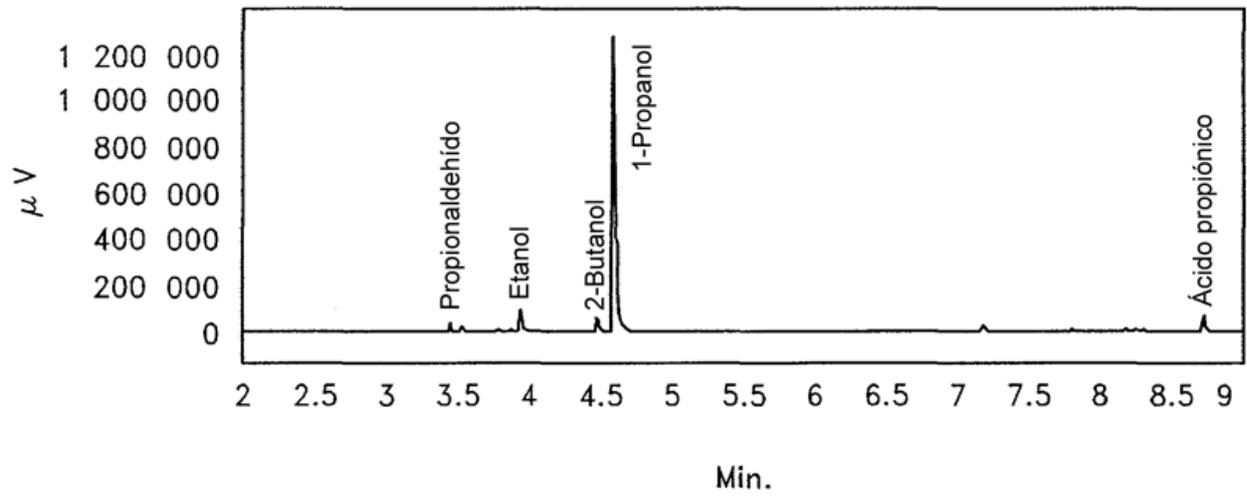
**FIG. 8**



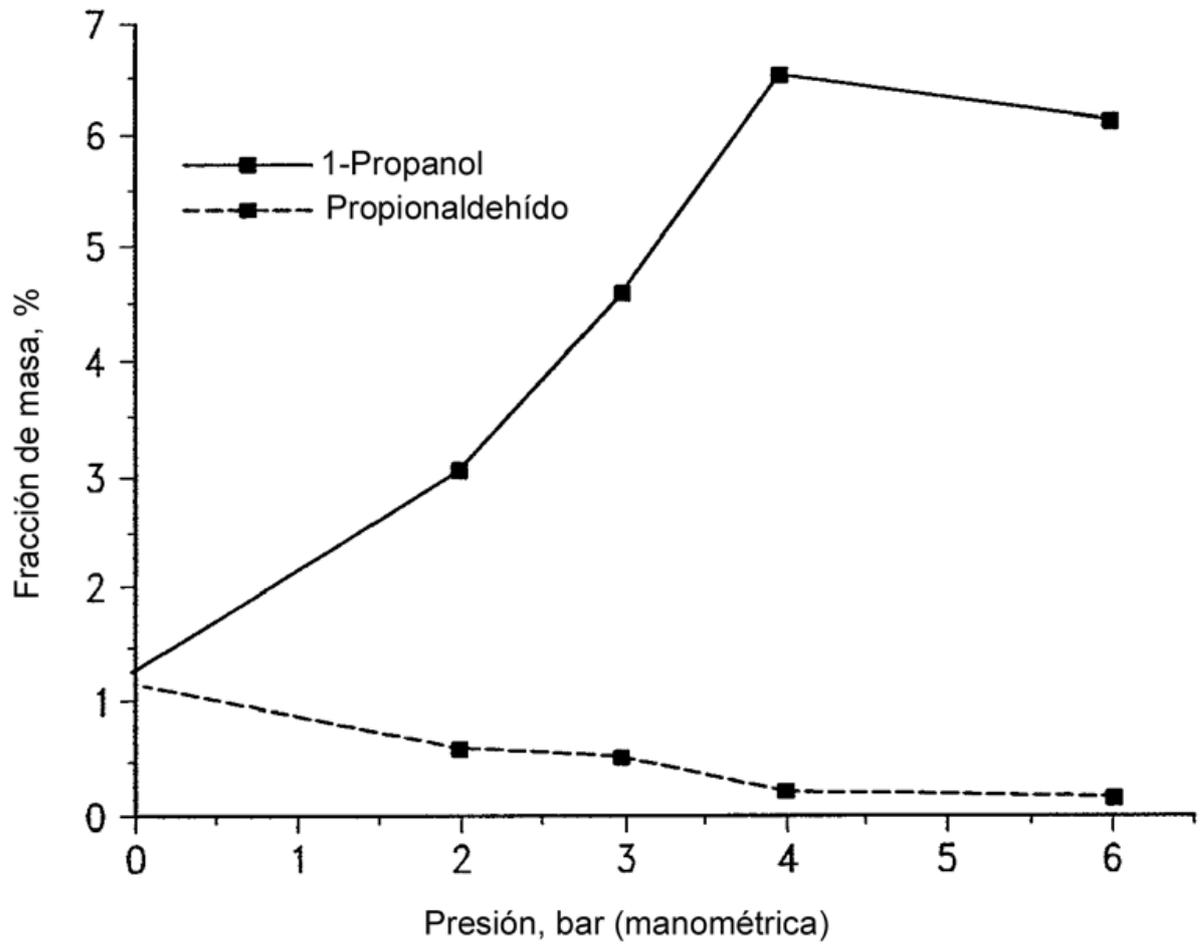
**FIG. 9**

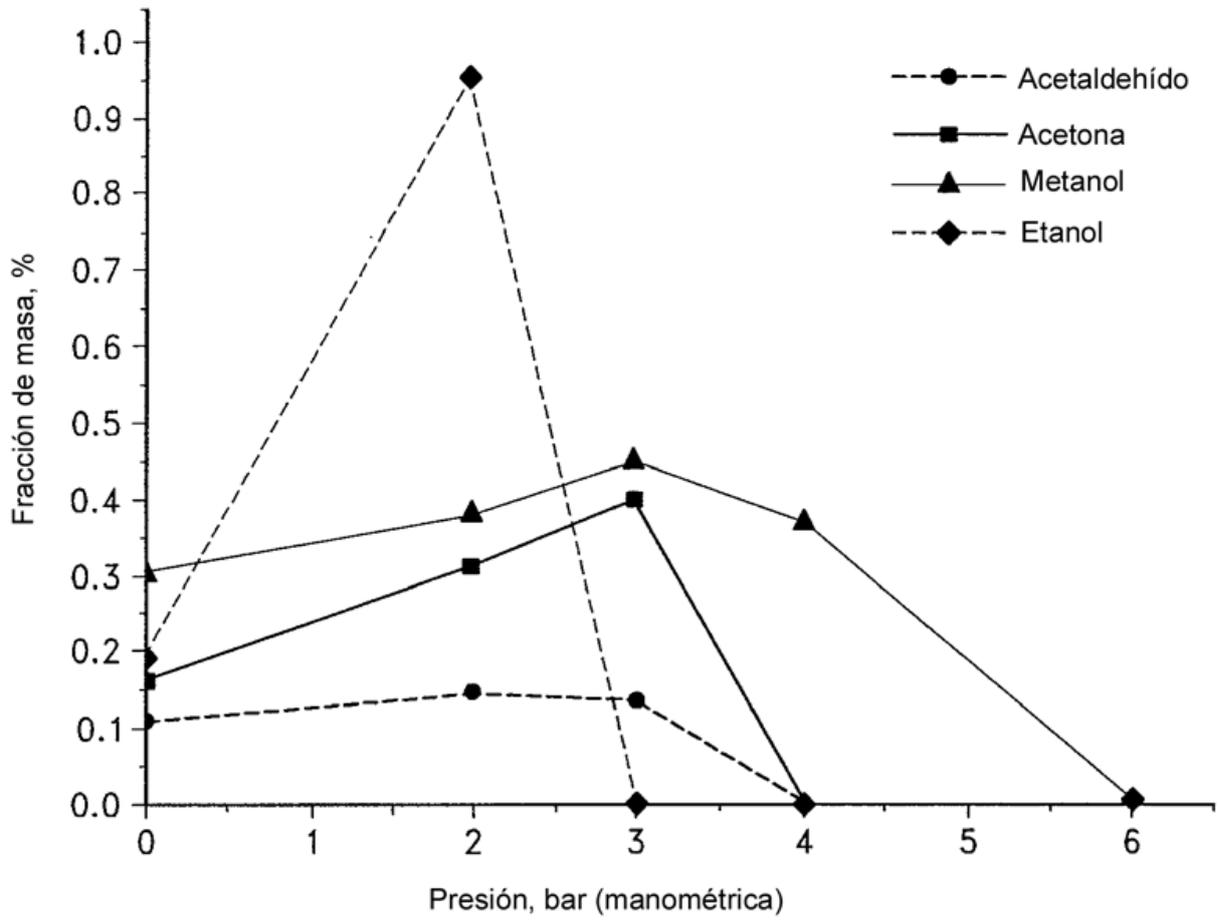


**FIG. 10**

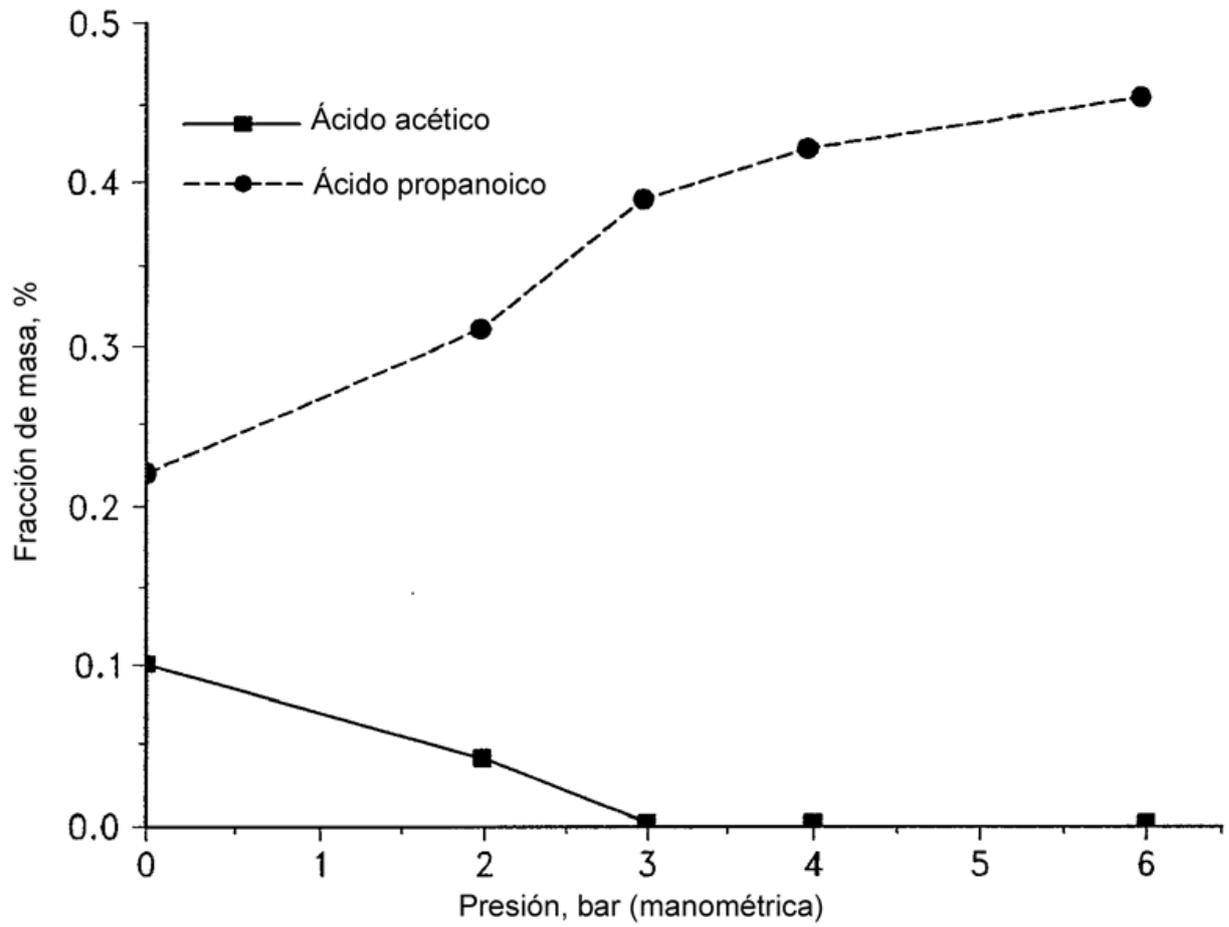


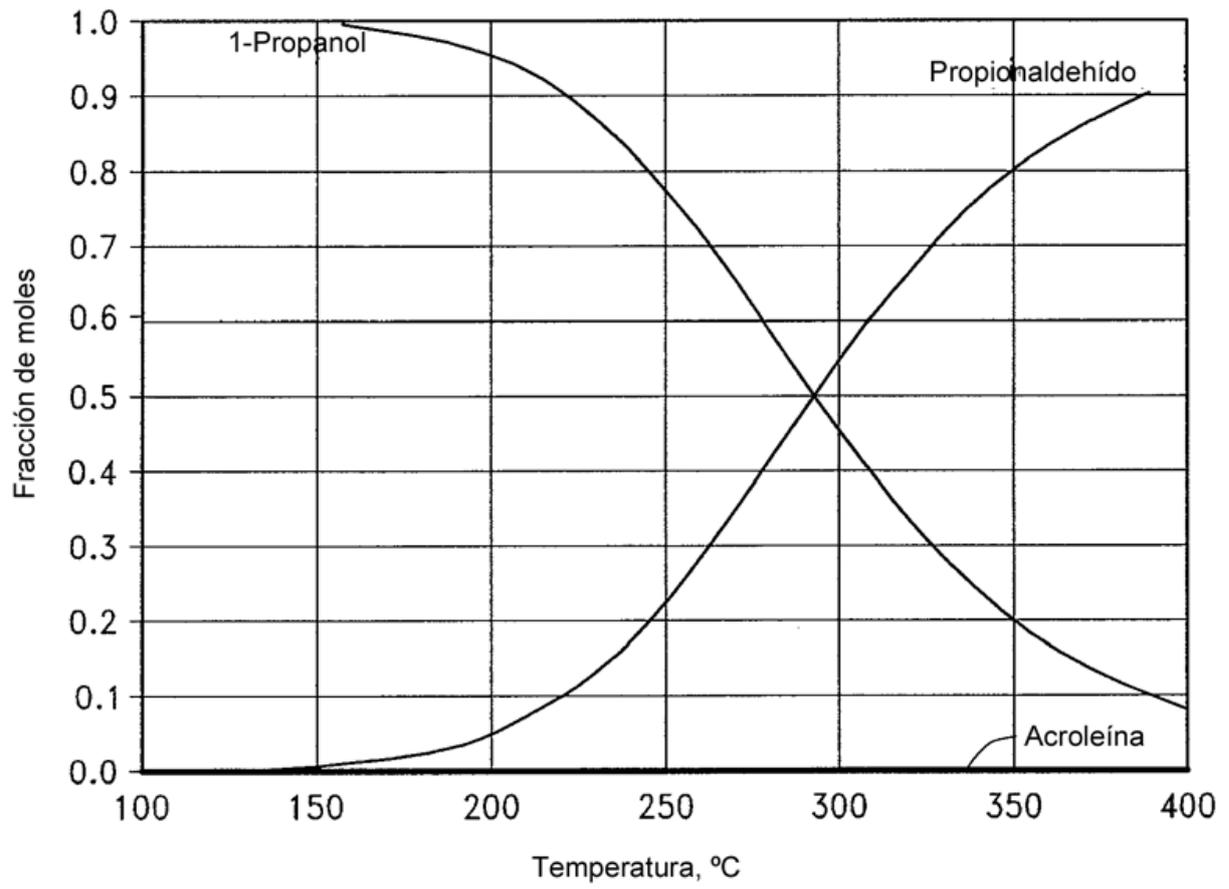
**FIG. 11**

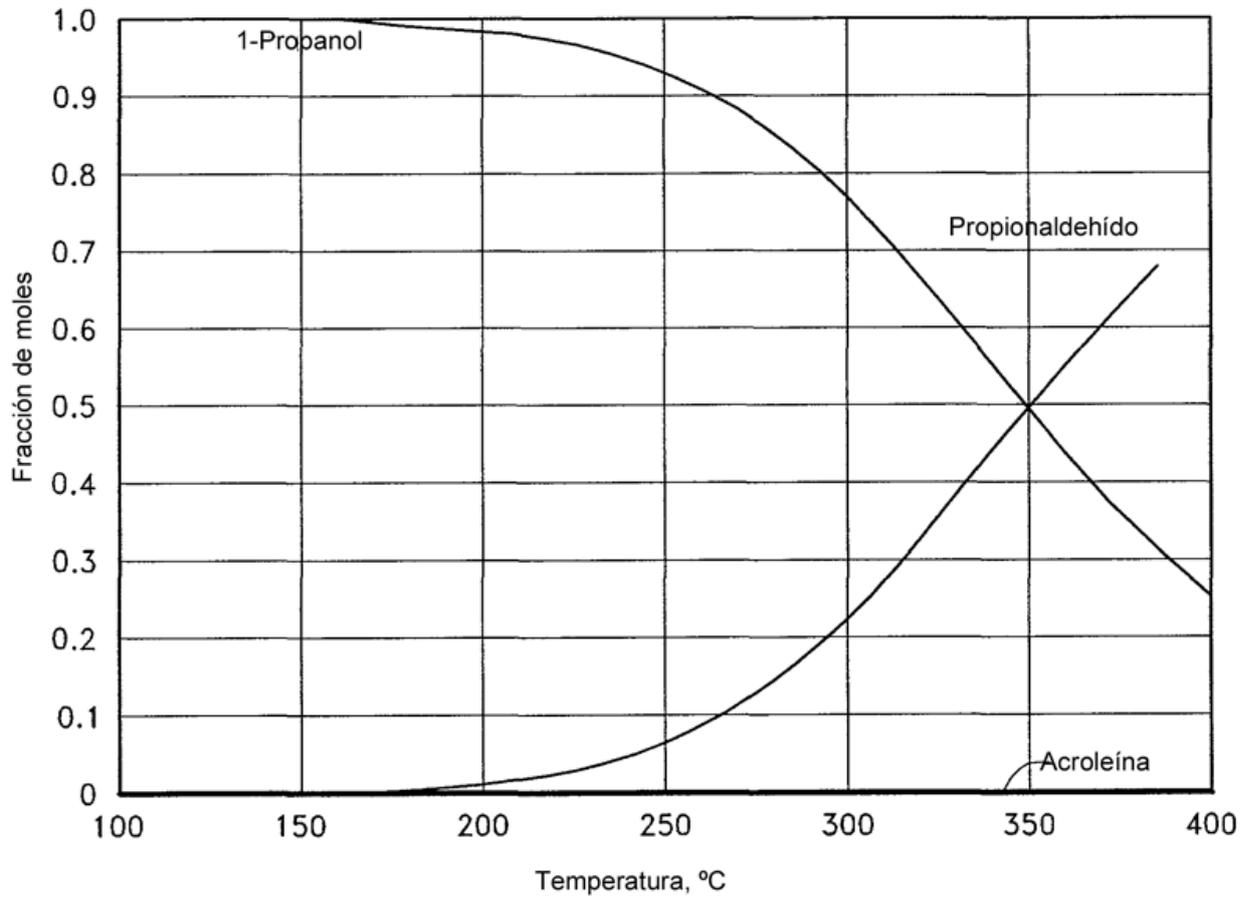
**FIG. 12**



**FIG. 13**

**FIG. 14**

**FIG. 15**



**FIG. 16**