



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

(11) PI 1007233-0 B1

(22) Data do Depósito: 19/01/2010

(45) Data de Concessão: 29/05/2018



(54) Título: PROCESSO PARA PURIFICAR 1,2-PROPANODIOL PARA REMOVER IMPUREZAS POR DESTILAÇÃO, E, DISPOSITIVO PARA REALIZAR O PROCESSO

(51) Int.Cl.: C07C 29/80

(30) Prioridade Unionista: 21/01/2009 EP 09151011.5

(73) Titular(es): BASF SE

(72) Inventor(es): STEPHAN MAURER; ROMAN PROCHAZKA; OLIVER BEY; JOCHEN STEINER; JOCHEM HENKELMANN; GERHARD THEIS; PETER WAHL; FRANK HEIMANN

“PROCESSO PARA PURIFICAR 1,2-PROPANODIOL PARA REMOVER IMPUREZAS POR DESTILAÇÃO, E, DISPOSITIVO PARA REALIZAR O PROCESSO”

5 A presente invenção refere-se a um processo para preparar 1,2-propanodiol desodorizado por processamento destilativo da produção de hidrogenação obtida na hidrogenação de glicerina.

Processos para preparar matérias-primas e especialmente combustíveis a partir de misturas de partida gordurosas ou oleosas biogênicas e, por exemplo, óleos usados e gorduras animais que ocorrem em restaurantes
10 foram conhecidos por um longo tempo, preferência sendo dada ao uso de óleo de semente de colza como o material de partida na produção de combustíveis biogênicos. Óleos e gorduras biogênicos por si só não são muito adequados como um combustível de motor, visto que eles têm que ser purificados antecipadamente por processos usualmente complexos. Estes incluem a
15 remoção de lecitinas, carboidratos e proteínas, a remoção da assim chamada borra de óleo e a remoção dos ácidos graxos livres que estão presentes, por exemplo, em quantidades relativamente grandes em óleo de semente de colza. Óleos vegetais processados deste modo, contudo desviam-se das propriedades técnicas de combustíveis diesel convencionais em vários aspetos. Por
20 exemplo, eles geralmente têm uma densidade mais alta do que o combustível diesel, o índice cetânico do óleo de semente de colza é mais baixo do que aquele do combustível diesel, e a viscosidade é várias vezes mais alta do que aquela de combustíveis diesel. Um modo conhecido de resolver os problemas associados é converter os triglicerídeos presentes nas misturas de partida de
25 óleo e gordura biogênicas a ésteres monoalquílicos de ácido graxo, especialmente ésteres metílicos ou etílicos. Estes ésteres, também referidos como “biodiesel”, geralmente podem ser usados em motores diesel sem maiores modificações. A transesterificação dos triglicerídeos para a produção de biodiesel também produz glicerina, do qual 1,2-propanodiol pode ser

obtido em uma maneira conhecida por si por hidrogenação.

Por exemplo, DEC 524 101 descreve um tal processo, em que glicerina, entre outros materiais, é submetido a uma hidrogenação de fase gasosa na presença de um catalisador de hidrogenação com hidrogênio em um
5 excesso considerável, usando catalisadores de cobre ou cobalto ativados por bromo. DE 4302464 A1 descreve um processo para preparar 1,2-propanodiol hidrogenando-se glicerina na presença de um catalisador heterogêneo, em que o glicerina é passado em um leito de catalisador de catalisador de cobre. PCT/EP2007/0511983 descreve um processo para preparar 1,2-propanodiol,
10 em que uma corrente contendo glicerina é submetida a uma hidrogenação na presença de um catalisador de cobre heterogêneo.

As correntes contendo glicerina usadas aqui também podem compreender numerosos componentes indesejados, tais como ácido sulfúrico, sulfeto de hidrogênio, tioálcoois, tioéteres, sulfeto de óxido de carbono e, por
15 exemplo, compostos de nitrogênio, por exemplo, aminoácidos. Ainda que a remoção destas impurezas efetivamente antes da hidrogenação do glicerina seja conhecida, algumas delas ainda estão presentes no 1,2-propanodiol depois da hidrogenação do glicerina. Tais impurezas podem levar ao 1,2-propanodiol obtido sendo inadequadas para aplicações particulares devido ao
20 odor emanando delas. Mais particularmente, impurezas desagradáveis são tióis, ácidos graxos, ésteres, aldeídos e cetonas, algumas dos quais, sendo substâncias intensas de odor, podem ser percebidas ainda na faixa de ppb.

É um objetivo da invenção fornecer um processo para preparar 1,2-propanodiol desodorizado, que é adequado especialmente para o
25 processamento de propanodiol que é obtido através da hidrogenação de glicerina que por sua vez, origina-se de matérias-primas naturais, especialmente óleo de semente de colza.

Um processo foi descoberto agora para purificar 1,2-propanodiol para remover impurezas por destilação, em que o propanodiol

contaminado

(A) é primeiro conduzido em uma coluna de alto ponto de ebulição A que compreende uma seção de retificação e uma seção de remoção,

5 (A.1) os produtos com baixo ponto de ebulição, especialmente metanol, 1-propanol, 2-propanol, água e substâncias odoríferas de ebulição baixa, sendo removidos por intermédio do topo da coluna e

(A.2) uma corrente de 1,2-propanodiol que ainda compreende impurezas sendo removida por intermédio do fundo da coluna, e sendo

10 (B). introduzida em uma coluna B para destilação de purificação,

(B.1) 1,2-propanodiol de odor baixo, purificado deixando a coluna como uma remoção lateral de líquido,

(B.2) uma corrente preferivelmente menor de 1,2-propanodiol
15 contendo odor ainda contaminado sendo removida por intermédio do topo da coluna B e

(B.3) produtos com alto ponto de ebulição tais como etileno glicol e glicerina sendo removidos por intermédio do fundo.

Em uma forma de realização preferida, o 1,2-propanodiol
20 ainda contaminado é conduzido em uma coluna de alto ponto de ebulição A que é fornecida com internos conhecidos àqueles habilitados na técnica. Esta coluna compreende, na seção de retificação, preferivelmente menos do que 20 pratos teóricos, tipicamente menos do que 5 pratos teóricos. A seção de remoção compreende preferivelmente menos do que 40 pratos teóricos,
25 tipicamente menos do que 15 pratos teóricos. A razão de refluxo é preferivelmente menos do que 5, mais preferivelmente menos do que 1. A temperatura de fundo da coluna de baixo ponto de ebulição A é preferivelmente menos do que 200°C, mais preferivelmente menos do que 180°C. Por intermédio do topo da coluna de alto ponto de ebulição A, é

preferivelmente possível remover produtos com baixo ponto de ebulição tais como metanol, 1-propanol, 2-propanol e água, e também substâncias odoríferas de ebulição baixa. A corrente de 1,2-propanodiol que ainda contém substâncias odoríferas e foi removida por intermédio do fundo da coluna pode
5 compreender ainda componentes de ebulição alta tais como etileno glicol e glicerina.

Na coluna para destilação de purificação B, etileno glicol e glicerina em particular são removidos essencialmente por intermédio do fundo. A corrente de produto de 1,2-propanodiol de odor baixo purificado
10 deixa a coluna como uma remoção lateral de líquido com uma concentração de etileno glicol preferivelmente relativamente baixa de especialmente menos do que 2000 ppm em peso, mais preferivelmente menos do que 500 ppm em peso. Por intermédio do topo da coluna, é possível remover uma corrente preferivelmente menor de 1,2-propanodiol ainda contendo substâncias
15 odoríferas com uma concentração de etileno glicol possivelmente baixa, que, para descarga de odor, pode ser reciclada total ou parcialmente de volta à coluna de alto ponto de ebulição A.

Em uma forma de realização preferida, o propanodiol ainda contaminado removido da coluna A é uma mistura que consiste em pelo
20 menos 90 % e preferivelmente 97 % em peso de 1,2-propanodiol, com base no peso total. O propanodiol purificado removido da coluna B preferivelmente tem uma concentração de pelo menos 99 %, preferivelmente 99,5 % e especialmente 99,7 % em peso de propanodiol com uma proporção máxima de substâncias intensas de odor de 0,01 % e especialmente 0,001 %
25 em peso e uma proporção máxima de etileno glicol de 0,2 % e preferivelmente 0,05 % em peso. Substâncias intensas de odor são entendidas aqui a significar especialmente tióis, ácidos graxos, ésteres, aldeídos e cetonas.

Nesta forma de realização preferida, existem menos do que 60

pratos teóricos na seção de retificação da coluna B acima da remoção lateral de líquido, mais preferivelmente menos do que 40 pratos teóricos. Existem preferivelmente menos do que 120 pratos teóricos entre o ponto de alimentação e a remoção lateral de líquido, mais preferivelmente menos do que 80 pratos teóricos. A seção de remoção compreende preferivelmente menos do que 60 pratos teóricos, especialmente menos do que 40 pratos teóricos. A razão de refluxo no topo da coluna B, com base na alimentação da coluna de destilação de purificação B, é preferivelmente menos do que 10, mais preferivelmente menos do que 6. A temperatura de fundo da coluna B é preferivelmente menos do que 200°C, mais preferivelmente menos do que 180°C.

O 1,2-propanodiol a ser purificado origina-se, em uma forma de realização preferida, da produção de hidrogenação obtida na hidrogenação de glicerina a 1,2-propanodiol usando preferivelmente catalisadores de cobre, o glicerina sendo obtido especialmente de matérias-primas renováveis tais como óleo de semente de colza.

A invenção refere-se ainda a um aparelho para realizar o processo de acordo com a invenção. A Figura 1 mostra a estrutura esquemática de um arranjo de coluna que é vantajoso para o processo de acordo com a invenção. Propanodiol contaminado é fornecido por intermédio de uma linha de alimentação 1.0 na coluna de alto ponto de ebulição A que tem um topo de coluna AK e um fundo de coluna AS. Os produtos com baixo ponto de ebulição podem ser removidos do topo de coluna AK por intermédio da linha 1.1; o propanodiol ainda contaminado é removido do fundo de coluna AS por intermédio da saída 1.2 e introduzido na coluna B por intermédio da alimentação BF. A coluna B tem um topo de coluna BK, do qual o propanodiol ainda contaminado é removido por intermédio da linha 2.1, que pode ser passado de volta na corrente de propanodiol contaminado 1.0 por intermédio da linha 3.

Os produtos com alto ponto de ebulição podem ser removidos do fundo de coluna BS por intermédio da linha 2.3; o propanodiol purificado deixa a coluna B por intermédio da remoção lateral BSA (linha 2.2.).

5 As colunas de destilação A e B podem compreender inteira ou
parcialmente empacotamentos compostos de elementos de separação
ordenados ou desordenados, nos quais o vapor ascendendo entre o fundo e o
topo, e o líquido fluindo a jusante são levados em contato íntimo. Os internos
de separação usados podem, assim como empacotamentos aleatórios, por
exemplo compostos de anéis de Raschig, anéis de Pall, selins cerâmicos,
10 também ser empacotamentos estruturados. Estes podem ser fabricados, por
exemplo, de folhas metálicas perfuradas, de tecidos metálicos ou então de
material plástico ou cerâmico. As colunas de destilação também podem ter
bandejas, por exemplo bandejas de peneira, bandejas de tampa de
borbulhamento, bandejas de válvula e bandejas de tampa com túnel. Bandejas
15 particularmente preferidas são bandejas de Thormann.

Em uma forma de realização particularmente preferida, a
coluna de destilação A tem, na seção de retificação, bandejas, especialmente
bandejas de Thormann, e, na seção de remoção, um empacotamento
estruturado. Em uma outra forma de realização preferida, a coluna B é
20 inteiramente uma coluna recheada com um recheio aleatório ou um recheio
estruturado.

As dimensões externas das colunas de destilação são variáveis
dependendo dos componentes construídos; quando implementadas na
indústria, as colunas de destilação em uma forma de realização preferida têm
25 as seguintes dimensões:

coluna de destilação A: diâmetro de 1 a 3 m, altura de 10 a
30 m

coluna de destilação B: diâmetro de 3,5 a 5 m, altura de 40 a
80 m.

Entretanto, dimensões fora destas faixas também são possíveis.

Em uma forma de realização da invenção, especialmente na coluna B, mas se apropriado também na coluna A, é possível usar auxiliares de destilação, especialmente agentes azeotrópicos, de modo a melhorar a remoção destilativa das impurezas de 1,2-propanodiol. Auxiliares adequados são, por exemplo, benzeno, tolueno e xileno. Estes auxiliares podem ser usados, por exemplo, em uma quantidade de preferivelmente menos do que 10 %, especialmente menos do que 1 % e mais preferivelmente na faixa de ppm, com base no material a ser destilado em pelo menos uma das duas colunas, especialmente na coluna B.

Em uma outra forma de realização preferida da invenção, o processo de acordo com a invenção é realizado em pelo menos uma das duas colunas A e B na presença de um composto de fósforo de redução, em uma maneira conhecida por si da WO 97/27164 A1. Isto pode ser feito por um tratamento de superfície das superfícies internas das peças da instalação, e continuamente ou em lote. No modo em lote, as instalações podem ser tratadas completa ou parcialmente com o composto de fósforo antes da destilação. No modo contínuo, o composto de fósforo pode ser adicionado à corrente de produto. Isto obtém uma redução significativa no teor de aldeído. Compostos de fósforo preferidos podem ser compostos de fósforo inorgânicos ou orgânicos ou uma combinação destes. Em uma forma de realização preferida, o composto de fósforo é um com fósforo trivalente.

Preferência é dada ao ácido fosforoso (que está presente predominantemente na forma tautomérica estável HP(O)(OH)_2) e sais deste. Sais de ácido fosforoso são preferivelmente selecionados de sais solúveis em água, tais como especialmente fosfitos de metal alcalino, zinco e cálcio. Fosfitos de metal alcalino particularmente preferidos são fosfito de sódio e potássio. Os hidrogenofosfitos correspondentes são do mesmo modo usáveis. O mais preferido, entretanto, é o uso do ácido por si só.

Quando o composto de fósforo é adicionado à mistura por si só, isto é usualmente realizado em um tal modo que o composto de fósforo está presente em uma proporção de cerca de 10 a cerca de 5000 ppm antes que o glicol seja removido da mistura. A proporção preferivelmente deve
5 estar na faixa de cerca de 100 a cerca de 1000 ppm, e especialmente cerca de 500 ppm.

O propanodiol purificado de acordo com a invenção, devido à sua carência de odor, é adequado em princípio para todos os propósitos em que 1,2-propanodiol é usado, especialmente soluções de fonte, adesivos,
10 fluidos de resfriamento e especialmente alimentos, produtos farmacêuticos e cosméticos.

Exemplo

A destilação de propanodiol contaminado foi realizada em um arranjo de coluna de acordo com a figura 1. A coluna de alto ponto de
15 ebulição A usada foi uma coluna laboratorial com um diâmetro interno de 50 mm na seção de retificação e 43 mm na seção de remoção. Os internos usados foram 10 bandejas de tampa de borbulhamento para obter a tarefa de separação na seção de retificação aquosa, e um empacotamento estruturado Montz A3 750 na seção de remoção. A altura do empacotamento na seção de
20 remoção foi 0,64 m.

O aquecimento da coluna no fundo foi efetuado com um evaporador de camada fina, e a condensação de topo por meio de água de resfriamento. O gás de exaustão (temperatura de aprox. 25°C no condensador de topo) foi conduzido através de sifões frios resfriados com gelo seco. A
25 coluna foi micro-aquecida e foi operada em uma temperatura de fundo de 153°C e uma pressão de topo de 300 mbar abs.

A destilação de purificação foi realizada em uma coluna B que tem um diâmetro interno de 64 mm. A alimentação foi adicionada em uma altura de empacotamento de 1,64 m, calculada a partir do fundo. Na altura de

empacotamento de 4,55 m, o produto de 1,2-propanodiol puro foi removido como uma corrente lateral líquida. A altura de empacotamento total foi 5,85 m de Montz A3 750.

5 O aquecimento da coluna no fundo foi efetuado com um evaporador de película decadente metálico, a condensação de topo com água de resfriamento. O gás de exaustão (temperatura de aprox. 25°C ex condensador de topo) foi conduzido através de sifões resfriados com gelo seco. A coluna foi micro-aquecida e foi operada em uma temperatura de fundo de 153°C e uma pressão de topo de 200 mbar abs. Os seguintes resultados foram obtidos:

	Unidade	Coluna de baixo ponto de ebulição A			Coluna para destilação de purificação B		
Pressão de topo	mbar abs.	300			200		
Temperatura de fundo	°C	153			153		
Razão de refluxo	kg/kg	0,8			---		
Taxa de refluxo para alimentação	kg/kg	---			3,9		
Fator F	Pa ^{0,5}	0,4 a 0,9			0,5		
Concentrações:		Alimentação AF	Topo AK	Fundo AS	Topo BF	Fundo BS	Remoção lateral BSA
água	% em peso	25,40	95,60	0,02	0,27	0,02	0,03
metanol	% em peso	0,40	1,50	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
2-propanol	% em peso	0,20	0,50	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
1-propanol	% em peso	0,70	2,70	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
1,2-propanodiol	% em peso	72,10	0,02	98,70	99,60	13,00	99,90
etileno glicol	% em peso	0,80	< 0,01	1,00	< 0,01	52,90	0,046
glicerina	% em peso	0,50	< 0,02	0,60	< 0,02	31,50	< 0,02

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para purificar 1,2-propanodiol para remover impurezas por destilação, caracterizado pelo fato de que o propanodiol contaminado

5 (A) é primeiro conduzido em uma coluna de alto ponto de ebulição A que compreende uma seção de retificação e uma seção de remoção,

(A.1) os produtos de baixo ponto de ebulição, especialmente metanol, 1-propanol, 2-propanol, água e substâncias odoríferas de baixo ponto
10 de ebulição, sendo removidos por intermédio do topo da coluna e

(A.2) uma corrente de 1,2-propanodiol que ainda compreende impurezas sendo removidas por intermédio do fundo da coluna, e sendo

(B) introduzidas em uma coluna B para destilação de purificação,

15 (B.1) 1,2-propanodiol de odor baixo, purificado deixando a coluna como uma remoção lateral de líquido,

(B.2) uma corrente preferivelmente menor de 1,2-propanodiol contendo odor ainda contaminado sendo removida por intermédio do topo da coluna B e

20 (B.3) os produtos de alto ponto de ebulição tais como etileno glicol e glicerina sendo removidos por intermédio do fundo,

em que o 1,2-propanodiol a ser purificado origina-se da produção de hidrogenação obtida na hidrogenação de glicerina a 1,2-propanodiol.

25 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a coluna de baixo ponto de ebulição A tem menos do que 20 pratos teóricos na seção de retificação e menos do que 40 pratos teóricos na seção de remoção, a razão de refluxo sendo menos do que 5 e a temperatura de fundo sendo menos do que 200°C.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que na coluna de destilação de purificação B, existem menos do que 60 pratos teóricos na seção de retificação acima da remoção lateral de líquido, menos do que 120 pratos teóricos entre o ponto de alimentação e a remoção lateral de líquido, e menos do que 60 pratos teóricos na seção de remoção, e em que a razão de refluxo no topo da coluna, com base na alimentação da coluna de destilação de purificação, é menos do que 10 e a temperatura de fundo é menos do que 200°C.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o propanodiol contaminado introduzido na coluna A é contaminado com tióis, ácidos graxos, ésteres, aldeídos e/ou cetonas.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o propanodiol purificado, depois da remoção da coluna de destilação de purificação B, consiste a um certo grau em pelo menos 99 % em peso de 1,2-propanodiol puro e a um certo grau em não mais do que 0,01 % em peso de tióis, ácidos graxos, ésteres, aldeídos e/ou cetonas, e a um certo grau em não mais do que 0,1 % em peso de etileno glicol.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o propanodiol contaminado obtido hidrogenando-se uma corrente contendo glicerina na presença de um catalisador é purificado.

7. Dispositivo para realizar o processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que tem pelo menos uma coluna A para remoção de produto com baixo ponto de ebulição e pelo menos uma coluna B para destilação de purificação, em que a coluna A tem um sítio de introdução AF que alimenta por intermédio da linha

de alimentação 1.0, um topo de coluna AK com uma linha 1.1 para dar início a produtos com baixo ponto de ebulição e um fundo de coluna AS do qual, por intermédio da linha 1.2, o 1,2-propanodiol pré-purificado é introduzido por intermédio do sítio de introdução BF na coluna B que tem um topo de
5 coluna BK e um fundo de coluna BS, e também uma remoção lateral BSA, a remoção do topo de coluna BK sendo por intermédio de uma linha 2.1 que pode ser conectada por intermédio de uma linha 3 à alimentação 1.0 à coluna A, e coluna B tendo um fundo de coluna BS através do qual os produtos com alto ponto de ebulição podem ser removidos por intermédio da linha 2.3.

FIG.1

