

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 907 977**

51 Int. Cl.:

C07C 29/76 (2006.01)

C07C 29/60 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2014 PCT/US2014/069274**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15100003**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2014 E 14875780 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.01.2022 EP 3087046**

54 Título: **Procedimientos mejorados para producir propilenglicol**

30 Prioridad:

23.12.2013 US 201361920131 P

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

27.04.2022

73 Titular/es:

**ARCHER DANIELS MIDLAND COMPANY (100.0%)
4666 Faries Parkway
Decatur, IL 62526, US**

72 Inventor/es:

**SOPER, JOHN G. y
TERRIAN, JOSHUA**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 907 977 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

Procedimientos mejorados para producir propilenglicol

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente provisional de EE.UU. nº 61/920.131, presentada el 23 de diciembre de 2013.

10 Campo técnico

La presente invención se refiere, de forma general, a procedimientos para producir propilenglicol. Más particularmente, la presente invención se refiere a procedimientos para mejorar la producción de propilenglicol en una reacción de hidrogenolisis reutilizando y/o limpiando una corriente de subproductos de la reacción de hidrogenolisis, después de la separación de compuestos no deseados a partir de la corriente de subproductos.

15 Antecedentes de la invención

Los polioles son convertidos en propilenglicol y/o etilenglicol a través de una reacción de hidrogenolisis. En esta reacción, los polioles son convertidos a través de una operación catalítica para el propilenglicol y/o etilenglicol deseados. Sin embargo, durante esta operación catalítica, se generan otros productos y/o corrientes durante la reacción como agua, alcoholes mixtos, dioles mixtos, otras impurezas y polioles sin convertir usados como material de partida.

Estos otros productos y/o corrientes pueden ser purificados, tratados y/o desechados. Sin embargo, la presencia de diversos compuestos no deseados en estas corrientes puede hacer que sea problemático desechar estas corrientes. Alternativamente, la presencia de polioles sin reaccionar u otros polioles en una corriente desechada puede disminuir el rendimiento global de propilenglicol y/o etilenglicol deseados y hacer que el procedimiento sea menos eficaz.

Por tanto, existe una necesidad de procedimientos para eliminar la presencia de cualesquiera compuestos no deseados en estas corrientes y/o procedimientos para recuperar cualesquiera polioles sin reaccionar u otros polioles a partir de estas corrientes, de forma que los polioles no reaccionados u otros polioles puedan ser convertidos en el propilenglicol y/o etilenglicol deseados, aumentando así la eficacia del procedimiento global.

El documento US 2010/160691 A1 describe un procedimiento para producir propilenglicol mediante hidrogenolisis de glicerol y el reciclado de glicerol sin reaccionar la zona de combinación de la alimentación, después de una operación de purificación que separa las sales no deseadas.

El documento WO 2010/099078 A1 describe un procedimiento para producir propilenglicol mediante hidrogenolisis de glicerol, y describe la purificación de glicerol sin convertir y el reciclado a la fase de hidrogenación.

El documento US 2008/274019 A1 describe un método para convertir un alcohol polihidroxilado en propilenglicol y butanodiolos.

45 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento y un sistema para producir propilenglicol, como se define en las reivindicaciones anejas.

50 Descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una realización de un diagrama de flujo de un procedimiento para producir propilenglicol de la presente invención.

La Figura 2 ilustra una realización de una separación cromatográfica usada en el procedimiento para producir glicerina de pureza mejorada de la presente invención.

La Figura 3 muestra los resultados de una realización de un procedimiento para producir propilenglicol de la presente invención

60 Descripción detallada de la invención

65 El trabajo sobre la producción de propilenglicol y/o etilenglicol ha sido continuado.

El procedimiento para producir propilenglicol según la presente invención comprende someter glicerol a una reacción de hidrogenolisis, produciendo así propilenglicol y una corriente de productos que incluye glicerol sin reaccionar, poliglicerol y una sal de sodio. El procedimiento incluye también someter la corriente de productos a un procedimiento que separa al menos una parte de la sal de sodio, produciendo así una corriente de productos
 5 limpiada y someter la corriente de productos limpiada a la reacción de hidrogenolisis. El procedimiento específico de la invención es como se define en las reivindicaciones.

La corriente de productos puede incluir también otros compuestos como poliol sin reaccionar, cadenas del poliol (por ejemplo, dímeros, trímeros, etc. del poliol) u otros productos. En la invención reivindicada, la corriente de
 10 productos incluye glicerol sin reaccionar y poliglicerol. En estas realizaciones, colocando la corriente de productos limpiada nuevamente en la reacción de hidrogenolisis, una parte del poliol sin reaccionar o una parte de las cadenas del poliol pueden ser convertidas en propilenglicol, aumentando así la eficacia de la reacción de hidrogenolisis. En una realización adicional, la corriente de productos limpiada puede ser combinada con el poliol y ser posteriormente sometida a la reacción de hidrogenolisis. El procedimiento que separa la al menos una parte
 15 de la sal de sodio es una separación cromatográfica, y la separación cromatográfica es de exclusión de iones. En otra realización el procedimiento que separa la al menos una parte del al menos un compuesto no deseado puede ser un procedimiento de separación de C-SEP.

En el procedimiento de la invención, el poliol es glicerol, pero en otros procedimientos (no de acuerdo con la invención), el poliol puede ser un azúcar de seis átomos de carbono, un alcohol de azúcar de seis átomos de carbono, un azúcar de cinco átomos de carbono, un alcohol de azúcar de cinco átomos de carbono, lactato, ácido láctico, otro alcohol de azúcar que es capaz de formar hidrogenolisis o una combinación de cualquiera de los mismos. En la presente invención, el glicerol es el poliol y la corriente de productos limpiada comprende glicerol (que puede estar presente a 25-65% en peso), poliglicerol (que puede constituir hasta 30% en peso) y una sal de sodio (que está presente a 15.000 - 30.000 ppm).
 20 25

El compuesto no deseado es una sal de sodio (por ejemplo, sulfato de sodio o lactato de sodio).

El procedimiento para producir propilenglicol según la presente invención incluye someter glicerol a una reacción de hidrogenolisis, produciendo así propilenglicol y una corriente de productos que incluye glicerol sin reaccionar y una sal de sodio. El procedimiento incluye también someter la corriente de productos a un procedimiento que separa, al menos, una parte de la sal de sodio, produciendo así una corriente de productos limpiada y someter la corriente de productos limpiada a la reacción de hidrogenolisis. La corriente de productos incluye también poliglicerol. El procedimiento específico de la invención se define en las reivindicaciones.
 30 35

El procedimiento puede incluir adicionalmente la mezcla de glicerol con la corriente de productos limpiada, y someter el glicerol mezclado con la corriente de productos limpiada a la reacción de hidrogenolisis. La corriente de productos limpiada incluye glicerol (que puede estar presente a 25-65% en peso), poliglicerol (que puede constituir hasta 30% en peso), una sal de sodio (que está presente a 15.000 - 30.000 ppm).
 40

El procedimiento que separa al menos una parte de la sal de sodio es una separación cromatográfica de exclusión de iones. En otra realización, el procedimiento que separa al menos una parte de la sal de sodio puede ser un procedimiento de separación de C-SEP.

En una realización adicional, un sistema para producir propilenglicol incluye glicerol, medios para convertir el glicerol en propilenglicol, una corriente de productos que comprende glicerol sin reaccionar, una sal de sodio y poliglicerol, medios para separar al menos una parte de la sal de sodio de la corriente de productos y una corriente de productos limpiada, que incluye el glicerol sin reaccionar y una cantidad reducida de la sal de sodio, y un conducto para poner la corriente de productos limpiada en contacto con el glicerol y medios para convertir el glicerol en el propilenglicol, o una combinación de los mismos.
 45 50

Los medios para separar la al menos una parte de la sal de sodio de la corriente de productos comprenden un aparato de separación cromatográfica, que comprende un aparato de C-SEP que tiene una zona de adsorción, una zona de enriquecimiento, una zona de desorción y una zona de recarga. Los medios para convertir el glicerol en el propilenglicol pueden comprender un recipiente de reacción y un catalizador. La corriente de productos limpiada comprende 15.000 - 30.000 ppm de una sal de sodio.
 55

La FIG. 1 muestra un diagrama de flujo de una reacción de hidrogenolisis en 10, usada para producir propilenglicol y etilenglicol. Se prepara una materia prima que puede incluir agua o un disolvente no acuoso. En esta realización, la materia prima es glicerol 12, pero en otros procedimientos (no según la invención), la materia prima puede ser un azúcar, un alcohol de azúcar, lactato o ácido láctico. El glicerol 12 se coloca en un recipiente de reacción con un catalizador sólido que contiene un metal para la reacción de hidrogenolisis, que es una operación catalítica. Después de la reacción de hidrogenolisis, la mezcla de productos incluye diversos compuestos como propilenglicol, etilenglicol, agua, alcoholes mixtos, dioles mixtos, otras impurezas y glicerol sin reaccionar.
 60 65

Esta mezcla de productos es sometida a un tratamiento que incluye una neutralización 14 y un procedimiento 16 de destilación que puede incluir cinco etapas. El alcohol es separado en la destilación en la etapa 18 y el agua es separada en la destilación en la etapa 20. El glicerol es separado en la destilación a partir de la mezcla de productos en la etapa 22 y la mezcla de productos es posteriormente destilada en la etapa 24, para recuperar el propilenglicol y/o etilenglicol deseados. La presente invención se refiere a un procedimiento para producir propilenglicol. La separación del glicerol de la mezcla de productos da lugar a una corriente de residuos en 26 que incluye normalmente glicerol, poliglicerol (formado durante la temperatura elevada de la destilación) sales y/o otros polioles. La corriente 26 de residuos tiene un elevado contenido de BOD que puede ser demasiado elevado para enviarlo al tratamiento de residuos.

La presente invención utiliza esta corriente 26 de residuos limpiando y/o enviando esta corriente 26 de residuos nuevamente a la reacción 10 de hidrogenolisis, aumentando así la eficacia de la reacción 10 de hidrogenolisis, al convertir cualquier glicerol y/o poliglicerol sin reaccionar en propilenglicol y/o etilenglicol. La presente invención se refiere a un procedimiento para producir propilenglicol. Las sales (y/o otras impurezas) son separadas en la etapa 28 de la corriente 26 de residuos mediante exclusión de iones y la corriente 26 de residuos, con las sales separadas, es nuevamente reciclada a la alimentación 10 del reactor de hidrogenolisis en la flecha 30.

En la sección de ejemplos siguiente, se proporcionan ejemplos no limitativos para describir adicionalmente las realizaciones presentadas en la presente memoria descriptiva. Los expertos en la técnica apreciarán que son posibles variaciones de estos ejemplos dentro del alcance de la invención.

Ejemplo 1

Una separación cromatográfica (C-90 C-SEP) se ajustó con 12 columnas de 250 ml cada una. La configuración de la separación se muestra en la FIG. 2. Los caudales de la FIG. 2 son ilustrativos, ya que pueden ser usados otros caudales. Este ejemplo se realizó de 48,9 a 54,4° C, pero pueden ser empleadas otras temperaturas. Se usaron dos resinas en los ejemplos que incluían Mitsubishi UBK 555 y Dowex 99 320, que estaban cada una en la forma de sodio.

El material usado en esta separación se obtuvo a partir de una reacción de hidrogenolisis usada para producir propilenglicol y/o etilenglicol, como el glicerol y la corriente 26 de sales de la FIG. 1. El material incluía glicerol, poliglicerol, sales y otros residuos (el material puede ser denominado en la presente memoria descriptiva poliglicerol GRC). El glicerol GRC fue diluido con agua desionizada hasta un 70% de sólidos totales y filtrado a vacío a través de un papel de filtro de 25 micrómetros.

En este ejemplo, el glicerol GRC incluía 25-36% de glicerol, 15-26% de poliglicerol (principalmente diglicerol) y 19.500 - 23.500 ppm de sodio (en forma de sulfato de sodio y lactato de sodio). Se realizaron diferentes composiciones de glicerol GRC diluido a través de la separación de la FIG. 2 con las condiciones, resinas y resultados de un número de ejemplos de realizaciones, mostrados en la Tabla de la FIG. 3.

Nueve de los ejemplos de realizaciones de la FIG. 3 fueron adicionalmente analizados en cuanto al equilibrio de material de poliglicerol. Los resultados en estas nueve realizaciones, en términos de rendimiento y rechazo de sodio, se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Rendimiento de glicerol y poliglicerol, rechazo de sodio

	Promedio	Mínimo (%)	Máximo (%)
Glicerol	95,5	88,6	99,3
Poliglicerol	77,4	65,8	94,4
Rechazo de sodio	97,2	91,3	99,6

Ejemplo 2

El producto obtenido en el ejemplo 1 se combinó con glicerol sin reaccionar (es decir, glicerol USP o virgen) y agua a diversas relaciones y se usó para alimentar un reactor de hidrogenolisis de 30 cm³, como la reacción de hidrogenolisis mostrada en la FIG. 1. El catalizador usado en esta reacción, era de 5% Ni/1% Re/carbono, disponible en el comercio. Las condiciones de reacción fueron: temperatura de encamisado del reactor 205° C; presión de hidrógeno 12,4 MPa; alimentación de LHSV = 0,7 h⁻¹; flujo de hidrógeno de 1000 cm³/min STP y concentración de hidróxido de sodio de alimentación de 0,33% en peso. Las concentraciones de reactivos y productos se determinaron mediante métodos de combinación de HPLC y GC. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Los valores son el promedio sobre el intervalo de tiempo listado.

Tabla 2

Tiempo (h)	% Glicerol virgen	% Alimentación de GRC (del Ej.1)	Conversión %	Rendimiento de PG % p	Selectividad de PG % mol C
19-64	40	0	85,85	65,85	92,84
88-268	38	2	87,73	71,36	98,45
292-996	35	5	85,79	76,60	108,08
1014-2052	30	10	82,96	86,11	125,66
2099-2285	0	100	n.m.	n.m.	n.m.
2309-2449	40	0	85,12	66,74	94,89

Se usaron los siguientes cálculos para la Tabla 2: conversión = (glicerol en producto/glicerol virgen en la alimentación); rendimiento % PG = 100 x (peso de PG en producto/ peso de glicerol virgen en alimentación); selectividad de PG % p = 100 x (moles de carbono en producto de PG)/(moles de carbono en producto de glicerol); % mol de carbono. n.m. = cálculos no significativos basados en glicerol virgen en la alimentación, que es cero en este caso.

5

El rendimiento de propilenglicol (PG) y los números de selectividad que usan la alimentación con el glicerol reciclado (es decir, el material de GRC de la etapa 30 de la FIG. 1) reflejan la conversión de parte del glicerol y poliglicerol en el material de GRC. Los números en la selectividad están basados en el glicerol virgen, así, un número por encima de 100% indica que el material de GRC está siendo convertido en PG (a partir glicerol y poliglicerol). De 2009 a 2285 horas, se usó alimentación de GRC pura para realzar el catalizador y determinar los efectos duraderos (si los había) sobre la actividad catalítica que se producían a partir del uso de la alimentación de GRC. Se encontró, inesperadamente, como se muestra en la Tabla 2, que el catalizador volvió a un rendimiento de referencia o niveles de actividad normales con glicerol virgen puro después de más de 2000 horas en la alimentación que contenía el material de GRC, lo que indica que no se produjo un deterioro irreversible en el catalizador.

10

15

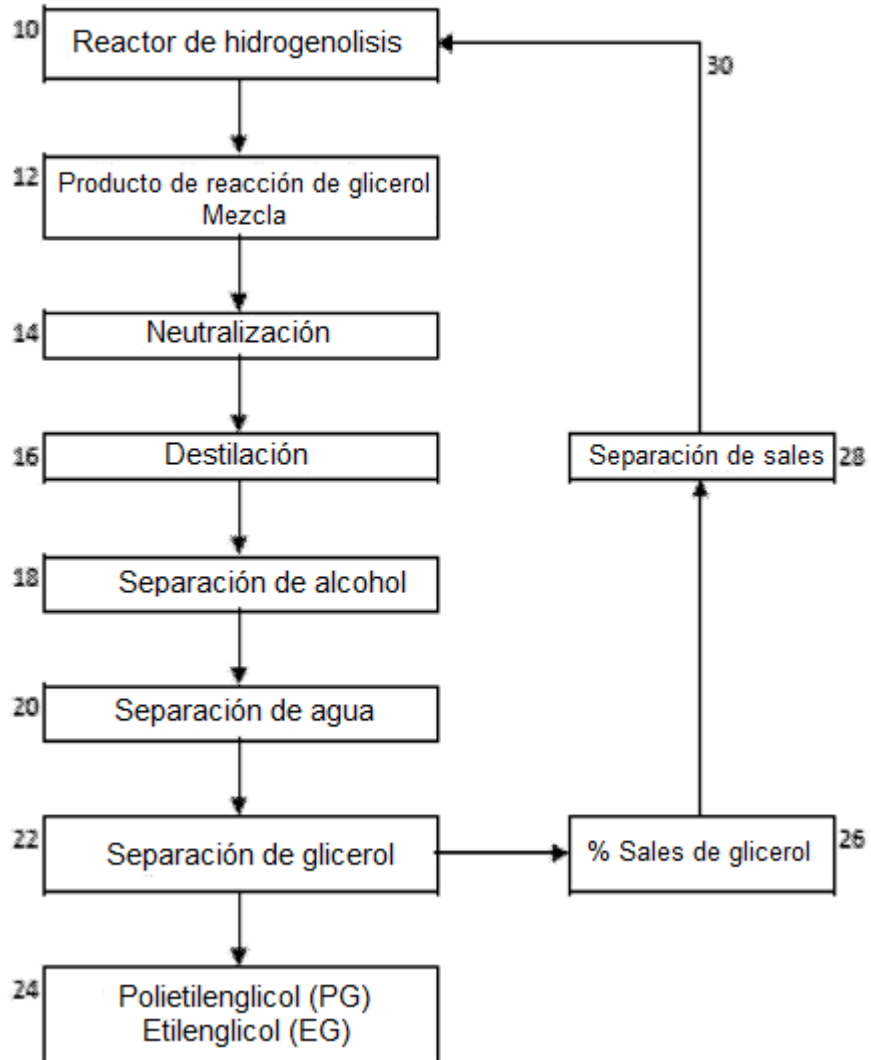
El material de GRC obtenido en el ejemplo 1 y usado en la reacción de hidrogenolisis del ejemplo 2 incluía aproximadamente 35-36% de glicerol, aproximadamente 15-26% de poliglicerol (principalmente diglicerol) y aproximadamente 19500-23500 ppm de sodio.

20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir propilenglicol, comprendiendo el procedimiento:
- 5 someter glicerol a una reacción de hidrogenolisis, produciendo así propilenglicol y una corriente de productos que incluye glicerol sin reaccionar, una sal de sodio y poliglicerol;
- 10 someter la corriente de productos a un procedimiento que separa al menos una parte de la sal de sodio, produciendo así una corriente de productos limpiada; y
- 10 someter la corriente de productos limpiada a la reacción de hidrogenolisis; de modo que el procedimiento que separa la al menos una parte de la sal de sodio es una separación cromatográfica de exclusión de iones; y de modo que la corriente de productos limpiada comprende 15.000 - 30.000 ppm de una sal de sodio.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente:
- mezclar glicerol con la corriente de productos limpiada; y
- 20 someter el glicerol mezclado con la corriente de productos limpiada a la reacción de hidrogenolisis.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en que el procedimiento que separa la al menos una parte del al menos un compuesto no deseado es un procedimiento de separación de C-SEP.
- 25 4. Un sistema para producir propilenglicol, comprendiendo el sistema:
- 25 glicerol;
- medios para convertir el glicerol el propilenglicol;
- 30 una corriente de productos que comprende glicerol sin reaccionar, una sal de sodio y poliglicerol;
- medios para separar al menos una parte de la sal de sodio de la corriente de productos;
- 35 una corriente de productos limpiada que incluye el glicerol sin reaccionar y una cantidad reducida de la sal de sodio; y
- un conducto para poner la corriente de productos limpiada en contacto con el glicerol, los medios para convertir el glicerol en el propilenglicol, o una combinación de los mismos;
- 40 de modo que los medios para separar la al menos una parte de la sal de sodio de la corriente de productos comprende un aparato de separación cromatográfica;
- de modo que el aparato de separación cromatográfica comprende un aparato de C-SEP que tiene una zona de adsorción, una zona de enriquecimiento, una zona de desorción y una zona de recarga; y
- 45 de modo que la corriente de productos limpiada comprende 15.000 - 30.000 ppm de una sal de sodio.
5. El sistema de la reivindicación 4, en el que los medios para convertir el glicerol en el propilenglicol comprenden un recipiente de reacción y un catalizador.
- 50

FIG. 1



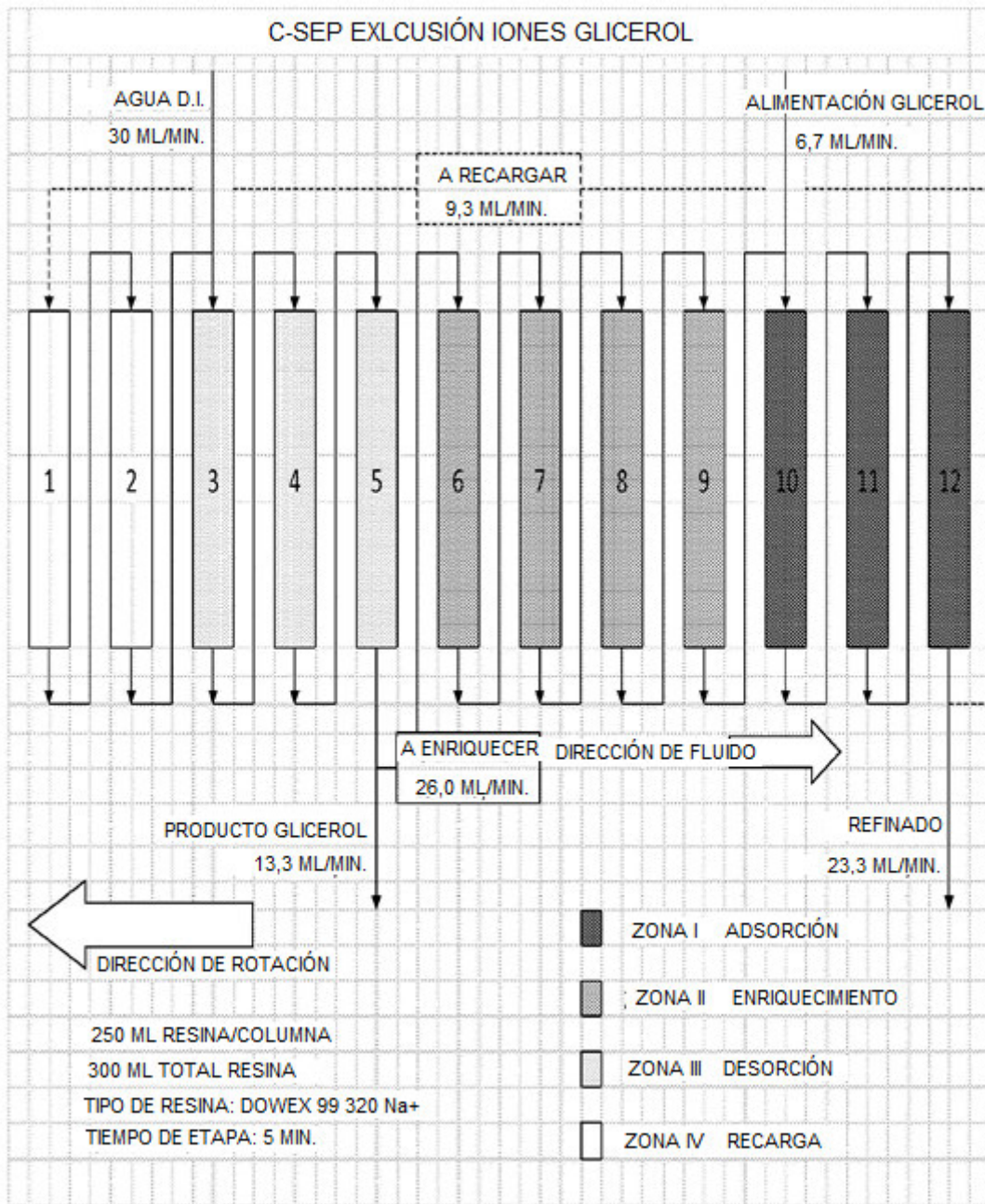


FIG. 2

RESUMEN DE EXCLUSIÓN C-SEP A ESCALA PILOTO PARA REDUCCIÓN DE SALES DE COLAS DE RESINA DE RECUPERACIÓN DE GLICEROL (GRC)																					
<- Mitsubishi UK 555 forma resina Na+ >								Resina Dowex 99 320 -->													
	A-1	B-2	C-1	E-2	E-3	G-2	M-1	N-0	N-7	N-8	N-12	N-14	N-19	N-21	N-22	N-23	N-24	N-25	N-28	N-29	O-9
TIEMPO ETAPA (MIN)	11	11	11	11	11	11	11	60	50	55	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
TIEMPO TOTAL (MIN)	1020	900	1440	1440	990	2370	816	75	60	66	30	60	60	60	60	60	60	60	60	60	990
REDUCCIÓN SODIO, %	87.2	85.6	81.9	97.4	92.5	72.6	70.4	82.7	94.9	96.8	95.5	88.2	96.9	98.6	99.6	99.5	99.6	99.6	99.3	99.6	94.8
REND. GLICEROL, %	93.7	86.8	90.6	87.6	86.3	98.7	93.1	53.3	96.4	90.0	98.3	99.3	94.9	88.6	98.7	98.2	98.8	97.6	95.4	93.0	98.8
FLUJOS REALES																					
ALIMENTACIÓN	4.7	7.2	5.3	2.4	6.9	6.5	4.9	8.0	7.9	8.5	8.0	8.2	7.9	7.1	4.2	6.3	6.7	6.7	6.9	7.0	6.6
ENRIQUECIMIENTO	13.7	11.6	11.2	13.4	11.0	11.4	4.2	27.0	27.5	25.5	27.6	24.7	28.1	34.3	36.8	25.1	26.0	29.3	30.6	27.6	29.7
ELUCIÓN	16.7	12.6	9.2	12.0	10.9	12.9	14.6	29.3	31.1	31.0	33.3	30.4	31.7	36.7	37.5	25.0	30.0	33.3	33.3	30.0	34.7
RECARGA	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	0.0	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3
PRODUCTO	13.9	12.0	9.0	9.7	10.9	12.5	10.4	11.7	12.9	14.8	15.0	15.0	12.9	11.7	10.0	9.2	13.3	13.3	12.1	11.7	14.3
REFINADO	6.7	6.9	5.1	4.3	6.3	6.0	8.3	24.0	26.7	25.4	26.7	23.3	26.7	28.2	22.5	25.0	23.3	25.8	28.3	25.8	26.1
Mejores resultados - Condiciones óptimas de flujo																					