

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 885**

51 Int. Cl.:

C07C 29/82 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

B01D 3/36 (2006.01)

C07C 29/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2019** **PCT/CN2019/106551**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2020** **WO20063425**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2019** **E 19864730 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2024** **EP 3858809**

54 Título: **Procedimiento de refinado del propilenglicol de origen biológico**

30 Prioridad:

29.09.2018 CN 201811151458

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.10.2024

73 Titular/es:

**CHANGCHUN MEIHE SCIENCE AND
TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.**
(100.0%)

**No. 2919 Foshan Street, Economic Development
Zone
Changchun, Jilin 130102, CN**

72 Inventor/es:

YUAN, YI

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 981 885 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 de refinado del propilenglicol de origen biológico

5 Campo Técnico

La invención se refiere a un procedimiento para refinar propilenglicol, en particular se refiere a un procedimiento para refinar propilenglicol de base biológica que comprende impurezas que tienen puntos de ebullición cercanos al del propilenglicol, tal como butanodiol, pentanodiol.

10 Técnica antecedente

En los últimos años, las tecnologías para la producción de propilenglicol a partir de materias primas de biomasa se han desarrollado rápidamente debido a la incertidumbre de los precios del petróleo y la atención de la gente al desarrollo sostenible. Sin embargo, durante la producción de propilenglicol en las rutas del petróleo para producir propilenglicol se producen subproductos diferentes de los de las rutas del petróleo para producir propilenglicol, por ejemplo, impurezas que tienen puntos de ebullición muy cercanos al del propilenglicol, tal como butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, carbonato de propileno, debido a las diferencias en las rutas sintéticas. Un procedimiento tradicional para la purificación de compuestos en fase líquida es un procedimiento de rectificación para la separación mediante el uso de diferentes puntos de ebullición de las sustancias. Sin embargo, los puntos de ebullición de estas impurezas son cercanos al del propilenglicol, por ejemplo, impurezas que incluyen butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, carbonato de propileno que tienen propiedades físicas similares al propilenglicol y puntos de ebullición muy cercanos al del propilenglicol. Por lo tanto, la separación del propilenglicol de estas impurezas que tienen puntos de ebullición muy próximos mediante un procedimiento de rectificación directa conduciría a un bajo rendimiento de destilación del propilenglicol y a un elevado consumo de energía.

Los documentos US4935102, US5423955 describen tecnologías para separar el propilenglicol del butanodiol utilizando diferentes disolventes azeotrópicos. Un disolvente azeotrópico tiene un punto azeotrópico con el propilenglicol. Generalmente, la temperatura de un punto azeotrópico es aparentemente inferior al punto de ebullición del propilenglicol. Así, se produce una clara diferencia de temperatura entre el punto de ebullición de un azeótropo de propilenglicol y un disolvente azeotrópico y el punto de ebullición de impurezas tal como el butanodiol. La separación de propilenglicol y butanodiol puede lograrse de forma económica mediante rectificación.

El procedimiento de producción de propilenglicol en rutas de biomasa producirá impurezas distintas del butanodiol, tal como pentanediol, hexanediol, carbonato de propileno y similares, siendo los puntos de ebullición de estas impurezas muy próximos al del propilenglicol. Sin embargo, las literaturas mencionadas sólo describen los efectos de la separación del propilenglicol del butanodiol mediante el uso de un disolvente azeotrópico, sin mencionar los efectos de la separación del propilenglicol de otras impurezas que tienen puntos de ebullición próximos al del propilenglicol, tal como el pentanodiol, el hexanodiol, el carbonato de propileno y similares, tras el uso del disolvente azeotrópico.

45 Contenidos de la invención

La invención proporciona un procedimiento para refinar propilenglicol de origen biológico, en el que se separan las impurezas que tienen puntos de ebullición próximos al del propilenglicol. El procedimiento puede aumentar la pureza de dicho propilenglicol hasta el 99,50% o más bajo la condición de una alta tasa de recuperación de propilenglicol del 80% o más, preferiblemente del 85% o más.

Dicho propilenglicol de base biológica se refiere al propilenglicol producido a partir de la materia prima de la biomasa. Comprende, entre otros, propilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol y, opcionalmente, carbonato de propileno. Aquí dicho propilenglicol es preferentemente 1,2-propilenglicol; dicho butanodiol es preferentemente 1,2-butanodiol, dicho pentanodiol es preferentemente 1,2-pentanodiol, y dicho hexanodiol es preferentemente 1,2-hexanodiol.

En el procedimiento de la invención, uno, dos o más de los compuestos de alcohol oleofílico C₅-C₂₀ y de los compuestos de cetona oleofílica C₄-C₂₀ se someten a azeotropismo como disolvente azeotrópico junto con el propilenglicol de base biológica para obtener un azeótropo que contiene propilenglicol, a continuación se añade agua para disolver el propilenglicol en el azeótropo, se separa el disolvente azeotrópico insoluble en agua de la solución acuosa de propilenglicol, y se obtiene propilenglicol a partir de la deshidratación y refinado de la solución acuosa de propilenglicol resultante; en la que los compuestos alcohólicos oleofílicos C₅-C₂₀ se seleccionan entre alcoholes alifáticos y las cetonas oleofílicas C₄-C₂₀ se seleccionan entre cetonas alifáticas o cetonas alicíclicas.

En una realización de la invención, los compuestos alcohólicos oleofílicos C₅-C₂₀ son preferentemente

compuestos alcohólicos oleofílicos C₆-C₁₅, más preferentemente compuestos alcohólicos oleofílicos C₇-C₁₂, y particularmente preferentemente compuestos alcohólicos oleofílicos C₇-C₁₀. Por ejemplo, algunos ejemplos de compuestos alcohólicos oleofílicos son el pentanol y sus isómeros, el hexanol y sus isómeros, el heptanol y sus isómeros, el octanol y sus isómeros, el nonanol y sus isómeros, el decanol y sus isómeros, el undecanol y sus isómeros y el alcohol laurílico y sus isómeros. Especialmente preferidos, dichos compuestos alcohólicos oleofílicos son el heptanol, el n-heptanol, el 2-heptanol, el octanol, el n-octanol, el isooctanol, el sec-octanol, el nonanol, el n-nonanol, el isononanol, el decanol, el n-decanol y el isodecanol.

En otra realización de la invención, los compuestos de cetona oleofílica C₄-C₂₀ son preferentemente compuestos de cetona oleofílica C₅-C₁₅, más preferentemente compuestos de cetona oleofílica C₆-C₁₂, particularmente preferentemente compuestos de cetona oleofílica C₆-C₁₀. De forma especialmente preferente, las cetonas son la ciclohexanona, la heptanona, la 4-heptanona, la diisobutilcetona, la isoforona, la nonanona y la 2-nonanona.

La biomasa de acuerdo con la invención se refiere preferentemente a la biomasa comestible de primera generación, incluyendo el maíz, la caña de azúcar, etc., y a la biomasa no comestible de segunda generación de residuos agrícolas y forestales, incluyendo la paja, la madera, el bagazo, etc. Preferentemente, el propilenglicol de base biológica de la invención comprende, entre otros, propilenglicol (preferentemente 1,2-propilenglicol), butanodiol (preferentemente 1,2-butanodiol), pentanodiol (preferentemente 1,2-pentanodiol), hexanodiol (preferentemente 1,2-hexanodiol) y carbonato de propileno. Más preferiblemente, dicho propilenglicol de base biológica comprende, pero no se limita a:

1-100 % en peso de propilenglicol (excluido el punto final de 100 % en peso), preferiblemente 1-99 % en peso de propilenglicol, más preferiblemente 5-99 % en peso de propilenglicol y particularmente preferiblemente 10-95 % en peso de propilenglicol, en el que el propilenglicol es preferiblemente 1,2-propilenglicol;

0-95 % en peso, preferentemente 0-70 % en peso, más preferentemente 0-50 % en peso, y particularmente preferentemente 0-30 % en peso de butanodiol (preferentemente 1,2-butanodiol, excluyendo el punto final de 0);

0-95 % en peso, preferentemente 0-50 % en peso, más preferentemente 0-10 % en peso, y particularmente preferentemente 0-1 % en peso de pentanediol (preferentemente 1,2-pentanediol, excluyendo el punto final de 0);

0-95 % en peso, preferiblemente 0-50 % en peso, más preferiblemente 0-10 % en peso, y particularmente preferiblemente 0-1 % en peso de hexanodiol (preferiblemente 1,2-hexanodiol, excluyendo el punto final de 0), y;

0-95 % en peso, preferiblemente 0-50 % en peso, más preferiblemente 0-10 % en peso, y particularmente preferiblemente 0-1 % en peso de carbonato de propileno.

Dicho propilenglicol de base biológica comprende además opcionalmente:

0-95 % en peso, preferentemente 0-50 % en peso de etilenglicol, y/o;
0-50 % en peso, preferentemente 0-10 % en peso de 2,3-butanodiol.

En el procedimiento de la invención, el disolvente azeotrópico forma un azeótropo por azeotropismo con el propilenglicol. Existe una clara diferencia de temperatura entre el punto de ebullición del azeótropo y el de impurezas como el butanodiol, el pentanodiol, el hexanodiol y el carbonato de propileno y otras impurezas que tienen puntos de ebullición próximos al del propilenglicol. Por lo tanto, el propilenglicol puede purificarse económicamente, por ejemplo, mediante un procedimiento de rectificación.

El disolvente azeotrópico puede separarse de una solución acuosa que contenga propilenglicol mediante un procedimiento de extracción tras mezclar el azeótropo con agua. Dicha solución acuosa que contiene propilenglicol se refina tras la deshidratación para obtener propilenglicol.

Descripción de las figuras

La Fig. 1 es un diagrama de flujo del procedimiento de refinado azeotrópico del propilenglicol de base biológica de la invención.

La Fig. 2 es un diagrama de flujo del procedimiento tradicional de rectificación del propilenglicol de origen biológico.

Modo para llevar a cabo la invención

En combinación con la Fig. 1, el procedimiento de refinado de la invención se describe como sigue: Una alimentación de poliol mezclado y una alimentación de disolvente azeotrópico se mezclan antes de entrar en la columna azeotrópica, donde la columna azeotrópica es una torre de rectificación. La relación en peso entre la alimentación de disolvente azeotrópico y el propilenglicol de la alimentación de poliol mezclado es de

- 0,1:1-20:1, preferiblemente de 0,2:1-20:1 y más preferiblemente de 0,5:1-20:1. La presión de funcionamiento de la columna azeotrópica es de 1 kPa (absoluto) - 101 kPa (absoluto), y la relación de peso entre el material de reflujo y el material extraído en la columna azeotrópica (es decir, la relación de reflujo) es de 0,1:1-15:1. En ella, la mayor parte del propilenglicol y una pequeña cantidad de otras impurezas de la alimentación de poliol mezclado se extraen de la parte superior de la columna azeotrópica junto con el disolvente azeotrópico (es decir, la corriente 1) y entran en un decantador de destilado. Las impurezas pesadas que incluyen, entre otras, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol y carbonato de propileno opcional, así como una pequeña cantidad de disolvente azeotrópico, se extraen del fondo de la columna azeotrópica (es decir, la corriente 8) y entran en el evaporador.
- El vapor 1 y el agua dulce y el agua reciclada opcional (es decir, la corriente 4) se mezclan y estratifican en el decantador de destilado. Una capa de disolvente azeotrópico (es decir, la corriente 2) se recicla a la columna azeotrópica, mientras que la capa de agua (es decir, la corriente 3) entra en una columna de eliminación de agua para el destilado de la columna azeotrópica.
- En la columna de eliminación de agua para destilado de columna azeotrópica, el agua de la corriente 3 se extrae de la parte superior de la torre (es decir, la corriente 4) y se recicla al decantador de destilado. El propilenglicol crudo extraído del fondo de la torre (es decir, la corriente 5) entra en una columna de eliminación de luz MPG.
- Después de la separación de la mayoría de las impurezas ligeras en el propilenglicol crudo (es decir, corriente 5) en la columna de eliminación de luz MPG, el propilenglicol crudo se extrae de la parte inferior de la columna de eliminación de luz MPG (es decir, corriente 6) y entra en la columna de refinación MPG. La mayoría de las impurezas ligeras se extraen de la parte superior de la columna de eliminación de impurezas ligeras MPG.
- Tras la eliminación de los componentes ligeros, los componentes pesados y los componentes ligeros residuales en el propilenglicol crudo (es decir, la corriente 6) se separan en la columna de la refinación MPG. El propilenglicol se extrae de la línea lateral; los componentes ligeros residuales se extraen de la parte superior de la columna de la refinación MPG; los componentes pesados (es decir, la corriente 14) se reciclan, y se mezclan con la alimentación de poliol mezclado, y luego entran en la columna azeotrópica.
- Los materiales del fondo de la columna azeotrópica (es decir, la corriente 8) entran en el evaporador, en donde las impurezas pesadas que tienen puntos de ebullición extremadamente altos se separan del fondo del evaporador y se descargan del sistema (es decir, la corriente 9).
- La corriente 10 que comprende, entre otros, un disolvente azeotrópico, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol y carbonato de propileno opcional entra en un decantador inferior. A continuación, se mezcla con agua dulce y agua reciclada opcional (es decir, el arroyo 13) y luego se estratifica. En ella, la capa de disolvente azeotrópico (es decir, la corriente 11) se recicla a la columna azeotrópica mientras que la capa de agua (es decir, la corriente 12) que comprende, pero no se limita a, agua, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol y carbonato de propileno opcional entra en una columna de eliminación de agua para el fondo de la columna azeotrópica para su deshidratación.
- El agua de la capa de agua (es decir, la corriente 12) del decantador inferior se separa en la columna de eliminación de agua para el fondo de la columna azeotrópica, se extrae de la parte superior de la torre (es decir, la corriente 13) y luego se recicla al decantador inferior. Las impurezas que comprenden, pero no se limitan a, butanodiol, pentanodiol y hexanodiol y carbonato de propileno opcional se extraen del fondo de la columna de eliminación de agua para el fondo de la columna azeotrópica y se descargan del sistema.
- La tecnología de la invención puede separar el propilenglicol en el propilenglicol de base biológica de las impurezas que comprenden, pero no se limitan a, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol y carbonato de propileno opcional bajo la condición de una alta tasa de recuperación de propilenglicol de 80% o más, preferiblemente 85% o más. Mientras tanto, la pureza del propilenglicol se mejora hasta el 99,50% o más. Por lo tanto, se resuelve el problema de que la separación de butanodiol, pentanodiol, hexanodiol y carbonato de propileno opcional no se puede lograr simultáneamente en la tecnología existente de purificación de propilenglicol de base biológica.

Ejemplos

- La presente invención se describe con más detalle mediante los siguientes ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se limita a ello.

Ejemplo 1

- De acuerdo con el diagrama de flujo ilustrado en la Fig.1, la alimentación de poliol mezclado era el material obtenido de la deshidratación y la eliminación de los componentes ligeros del producto mezclado producido a partir de la materia prima de biomasa. El material estaba compuesto, en porcentaje en peso, por un 55,65% de

1,2-propilenglicol, un 24,32% de etilenglicol, un 15,24% de 1,2-butanodiol, un 3,07% de 2,3-butanodiol, un 0,2% de 1,2-pentanodiol, un 0,2% de 1,2-hexanodiol, un 0,1% de carbonato de propileno y un 1,22% de otros componentes ligeros y pesados.

5 La alimentación de poliol mezclado y el disolvente azeotrópico fresco isooctanol se mezclaron y entraron en el 45° plato teórico de la columna azeotrópica. La relación en peso del disolvente azeotrópico (incluidos el disolvente azeotrópico fresco y la corriente 2 de disolvente azeotrópico reciclado y la corriente 11) respecto al propilenglicol en la alimentación de poliol mezclado fue de 3,6:1. En total había 90 platos teóricos en la columna azeotrópica. La corriente 2 de disolvente azeotrópico reciclado procedente de la parte superior de la torre y la corriente 11 de disolvente azeotrópico reciclado procedente de la parte inferior de la torre entraron en la columna azeotrópica desde el 40° plato teórico de la columna azeotrópica respectivamente. La presión de funcionamiento de la columna azeotrópica era de 50 kPa (absoluta), y la relación de reflujo era de 2:1. La corriente 1 de la parte superior de la torre separada por la columna azeotrópica estaba compuesta por un disolvente azeotrópico, 1,2-propilenglicol, etilenglicol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, carbonato de propileno y otros componentes ligeros, respectivamente en porcentajes en peso de 69,56%, 19,75%, 8,63%, 0,02%, 0,93%, 0%, 0%, 0%, 0%, 1,11%.

La corriente 9 de componentes pesados con un punto de ebullición elevado se separó de la corriente 8 mediante un evaporador.

20 La corriente 10 y la corriente 13 procedentes de la parte superior de la columna de eliminación de agua para el fondo de la columna azeotrópica entraron en el decantador inferior. La capa de disolvente azeotrópico estratificado (es decir, la corriente 11), que era un disolvente azeotrópico reciclado, se recicló a la columna azeotrópica; la capa de agua (es decir, la corriente 12), que era una mezcla de alcohol y agua, entró en la columna de eliminación de agua del fondo de la columna azeotrópica para su deshidratación y el agua (es decir, la corriente 13) se recicló al decantador del fondo.

La corriente 1 de la parte superior de la columna azeotrópica junto con la corriente 4 de la parte superior de la columna de eliminación de agua para el destilado de la columna azeotrópica entraron en el decantador de destilado. Después de la separación por el separador de fases, la corriente de la capa de agua (es decir, la corriente 3) entró en la columna de eliminación de agua para el destilado azeotrópico en columna para su deshidratación. Tras la deshidratación, la corriente 5 procedente de la parte inferior de la torre entró en el plato teórico 60° de la columna de eliminación de luz MPG. La columna de eliminación de luz MPG tenía un total de 90 platos teóricos con una relación de reflujo de 80:1 y una presión de funcionamiento de 10 kPa (absoluta). El propilenglicol crudo (corriente 6) se extrajo del plato teórico 50° de la columna de eliminación de luz MPG y entró en la columna de refinería MPG. La columna de la refinería MPG tenía un total de 90 platos teóricos con una relación de reflujo de 10:1 y una presión de funcionamiento de 10 kPa (absoluta). El producto propilenglicol se extrajo del 10° plato teórico de la columna de la refinería MPG. Analizando mediante el procedimiento de la norma nacional GB29216-2012 y ASTM E202 de EE. UU. respectivamente, la pureza del propilenglicol refinado en porcentaje en peso fue del 99,61%, y el rendimiento total de rectificación del propilenglicol fue del 89,2%.

Ejemplo 2

De acuerdo con el diagrama de flujo ilustrado en la Fig.1, la alimentación de poliol mezclado era el material obtenido de la deshidratación y la eliminación de los componentes ligeros del producto mezclado producido a partir de la materia prima de biomasa en el Ejemplo 1.

La alimentación de poliol mezclado y el disolvente azeotrópico fresco n-nonanol se mezclaron y entraron en el plato teórico 45° de la columna azeotrópica. La relación en peso del disolvente azeotrópico (incluidos el disolvente azeotrópico fresco y la corriente 2 de disolvente azeotrópico reciclado y la corriente 11) respecto al propilenglicol en la alimentación de poliol mezclado fue de 0,8:1. En total había 90 platos teóricos en la columna azeotrópica. La corriente 2 de disolvente azeotrópico reciclado procedente de la parte superior de la torre y la corriente 11 de disolvente azeotrópico reciclado procedente de la parte inferior de la torre entraron en la columna azeotrópica desde el 40° plato teórico de la columna azeotrópica respectivamente. La presión de funcionamiento de la columna azeotrópica era de 5 kPa (absoluta), y la relación de reflujo era de 2:1. La corriente 1 de la parte superior de la torre separada por la columna azeotrópica estaba compuesta por un disolvente azeotrópico, 1,2-propilenglicol, etilenglicol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, carbonato de propileno y otros componentes ligeros, respectivamente en porcentajes en peso de 33,20%, 49,66%, 13,76%, 0,54%, 1,52%, 0%, 0%, 0%, 0%, 1,32%.

La corriente 9 de componentes pesados con un punto de ebullición elevado se separó de la corriente 8 mediante un evaporador.

La corriente 10 y la corriente 13 procedentes de la parte superior de la columna de eliminación de agua para el fondo de la columna azeotrópica entraron en el decantador inferior. La capa de disolvente azeotrópico estratificado (es decir, la corriente 11), que era un disolvente azeotrópico reciclado, se recicló a la columna

azeotrópica; la capa de agua (es decir, la corriente 12), que era una mezcla de alcohol y agua, entró en la columna de eliminación de agua del fondo de la columna azeotrópica para su deshidratación y el agua (es decir, la corriente 13) se recicló al decantador del fondo.

- 5 La corriente 1 de la parte superior de la columna azeotrópica junto con la corriente 4 de la parte superior de la columna de eliminación de agua para el destilado de la columna azeotrópica entraron en el decantador de destilado. Después de la separación por el separador de fases, la corriente de la capa de agua (es decir, la corriente 3) entró en la columna de eliminación de agua para el destilado azeotrópico en columna para su deshidratación. Tras la deshidratación, la corriente 5 procedente de la parte inferior de la torre entró en el plato
- 10 teórico 60° de la columna de eliminación de luz MPG. La columna de eliminación de luz MPG tenía un total de 90 platos teóricos con una relación de reflujo de 80:1 y una presión de funcionamiento de 10 kPa (absoluta). El propilenglicol crudo (corriente 6) se extrajo del plato teórico 50° de la columna de eliminación de luz MPG y entró en la columna de refinería MPG. La columna de la refinería MPG tenía un total de 90 platos teóricos con una relación de reflujo de 10:1 y una presión de funcionamiento de 10 kPa (absoluta). El producto propilenglicol
- 15 se extrajo del 10° plato teórico de la columna de la refinería MPG. Analizando mediante el procedimiento de la norma nacional GB29216-2012 y ASTM E202 de EE. UU. respectivamente, la pureza del propilenglicol refinado en porcentaje en peso fue del 99,64%, y el rendimiento total de rectificación del propilenglicol fue del 85,5%.

Ejemplo 3

- 20 De acuerdo con el diagrama de flujo ilustrado en la Fig.1, la alimentación de poliol mezclado era el material obtenido de la deshidratación y la eliminación de los componentes ligeros del producto mezclado producido a partir de la materia prima de biomasa en el Ejemplo 1.

- 25 La alimentación de poliol mezclado y el disolvente azeotrópico fresco 2-nonanona se mezclaron y entraron en el plato teórico 45° de la columna azeotrópica. La relación en peso del disolvente azeotrópico (incluidos el disolvente azeotrópico fresco y la corriente 2 de disolvente azeotrópico reciclado y la corriente 11) respecto al propilenglicol en la alimentación de poliol mezclado fue de 3,5:1. En total había 90 platos teóricos en la columna azeotrópica. La corriente 2 de disolvente azeotrópico reciclado procedente de la parte superior de la torre y la corriente 11 de disolvente azeotrópico reciclado procedente de la parte inferior de la torre entraron en la columna azeotrópica desde el 40° plato teórico de la columna azeotrópica respectivamente. La presión de funcionamiento de la columna azeotrópica era de 70 kPa (absoluta), y la relación de reflujo era de 2,5:1. La corriente 1 de la parte superior de la torre separada por la columna azeotrópica estaba compuesta por un disolvente azeotrópico, 1,2-propilenglicol, etilenglicol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, carbonato de propileno y otros componentes ligeros, respectivamente en porcentajes en peso de 70,62%, 20,74%, 8,10%, 0,04%, 0,26%, 0%, 0%, 0%, 0,24%.

- 35 La corriente 9 de componentes pesados con un punto de ebullición elevado se separó de la corriente 8 mediante un evaporador.

- 40 La corriente 10 y la corriente 13 procedentes de la parte superior de la columna de eliminación de agua para el fondo de la columna azeotrópica entraron en el decantador inferior. La capa de disolvente azeotrópico estratificado (es decir, la corriente 11), que era un disolvente azeotrópico reciclado, se recicló a la columna azeotrópica; la capa de agua (es decir, la corriente 12), que era una mezcla de alcohol y agua, entró en la columna de eliminación de agua del fondo de la columna azeotrópica para su deshidratación y el agua (es decir, la corriente 13) se recicló al decantador del fondo.

- 45 La corriente 1 de la parte superior de la columna azeotrópica junto con la corriente 4 de la parte superior de la columna de eliminación de agua para el destilado de la columna azeotrópica entraron en el decantador de destilado. Después de la separación por el separador de fases, la corriente de la capa de agua (es decir, la corriente 3) entró en la columna de eliminación de agua para el destilado azeotrópico en columna para su deshidratación. Tras la deshidratación, la corriente 5 procedente de la parte inferior de la torre entró en el plato
- 50 teórico 60° de la columna de eliminación de luz MPG. La columna de eliminación de luz MPG tenía un total de 90 platos teóricos con una relación de reflujo de 80:1 y una presión de funcionamiento de 10 kPa (absoluta). El propilenglicol crudo (corriente 6) se extrajo del plato teórico 50° de la columna de eliminación de luz MPG y entró en la columna de refinería MPG. La columna de la refinería MPG tenía un total de 90 platos teóricos con una relación de reflujo de 10:1 y una presión de funcionamiento de 10 kPa (absoluta). El producto propilenglicol se extrajo del 10° plato teórico de la columna de la refinería MPG. Analizando mediante el procedimiento de la norma nacional GB29216-2012 y ASTM E202 de EE. UU. respectivamente, la pureza del propilenglicol refinado en porcentaje en peso fue del 99,55%, y el rendimiento total de rectificación del propilenglicol fue del 88,3%.

- 60 **Ejemplo 4**

De acuerdo con el diagrama de flujo ilustrado en la Fig.1, la alimentación de poliol mezclado era el material obtenido de la deshidratación y la eliminación de los componentes ligeros del producto mezclado producido a partir de la materia prima de biomasa en el Ejemplo 1.

5 La alimentación de poliol mezclado y el disolvente azeotrópico fresco 4-heptanona se mezclaron y entraron en el plato teórico 45° de la columna azeotrópica. La relación en peso del disolvente azeotrópico (incluidos el disolvente azeotrópico fresco y la corriente 2 de disolvente azeotrópico reciclado y la corriente 11) respecto al propilenglicol en la alimentación de poliol mezclado fue de 12,5:1. En total había 90 platos teóricos en la columna azeotrópica. La corriente 2 de disolvente azeotrópico reciclado procedente de la parte superior de la
10 torre y la corriente 11 de disolvente azeotrópico reciclado procedente de la parte inferior de la torre entraron en la columna azeotrópica desde el 40° plato teórico de la columna azeotrópica respectivamente. La presión de funcionamiento de la columna azeotrópica era de 70 kPa (absoluta), y la relación de reflujo era de 2,5:1. La corriente 1 de la parte superior de la torre separada por la columna azeotrópica estaba compuesta por un disolvente azeotrópico, 1,2-propilenglicol, etilenglicol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, carbonato de propileno y otros componentes ligeros, respectivamente en porcentajes en peso de
15 89,98%, 7,30%, 2,17%, 0,14%, 0,35%, 0%, 0%, 0%, 0,06%.

La corriente 9 de componentes pesados con un punto de ebullición elevado se separó de la corriente 8 mediante un evaporador.

20 La corriente 10 y la corriente 13 procedentes de la parte superior de la columna de eliminación de agua para el fondo de la columna azeotrópica entraron en el decantador inferior. La capa de disolvente azeotrópico estratificado (es decir, la corriente 11), que era un disolvente azeotrópico reciclado, se recicló a la columna azeotrópica; la capa de agua (es decir, la corriente 12), que era una mezcla de alcohol y agua, entró en la
25 columna de eliminación de agua del fondo de la columna azeotrópica para su deshidratación y el agua (es decir, la corriente 13) se recicló al decantador del fondo.

La corriente 1 de la parte superior de la columna azeotrópica junto con la corriente 4 de la parte superior de la columna de eliminación de agua para el destilado de la columna azeotrópica entraron en el decantador de
30 destilado. Después de la separación por el separador de fases, la corriente de la capa de agua (es decir, la corriente 3) entró en la columna de eliminación de agua para el destilado azeotrópico en columna para su deshidratación. Tras la deshidratación, la corriente 5 procedente de la parte inferior de la torre entró en el plato teórico 60° de la columna de eliminación de luz MPG. La columna de eliminación de luz MPG tenía un total de 90 platos teóricos con una relación de reflujo de 80:1 y una presión de funcionamiento de 10 kPa (absoluta). El propilenglicol crudo (corriente 6) se extrajo del plato teórico 50° de la columna de eliminación de luz MPG y
35 entró en la columna de refinería MPG. La columna de la refinería MPG tenía un total de 90 platos teóricos con una relación de reflujo de 20:1 y una presión de funcionamiento de 10 kPa (absoluta). El producto propilenglicol se extrajo del 10° plato teórico de la columna de la refinería MPG. Analizando mediante el procedimiento de la norma nacional GB29216-2012 y ASTM E202 de EE. UU. respectivamente, la pureza del propilenglicol refinado en porcentaje en peso fue del 99,58%, y el rendimiento total de rectificación del propilenglicol fue del 85,1%.

Ejemplo comparativo 1

45 El material obtenido de la deshidratación y la eliminación de los componentes ligeros del producto mezclado producido a partir de la materia prima de biomasa del Ejemplo 1 se utilizó como materia prima de poliol mezclado. La separación se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento tradicional de rectificación, como se ilustra en la Fig.2. Dado que en el procedimiento de rectificación tradicional no se añadía disolvente azeotrópico y no se requería azeotropismo o sección de extracción, no había necesidad de una columna azeotrópica, un decantador de destilado, un decantador inferior, una columna de eliminación de agua para el destilado de la
50 columna azeotrópica, una columna de eliminación de agua para el fondo de la columna azeotrópica y un evaporador. En comparación con el Ejemplo 1, los platos teóricos totales y las condiciones de funcionamiento en la columna de eliminación de la luz MPG y en la columna de refinado MPG en los dos procedimientos fueron los mismos. El producto de propilenglicol estaba compuesto de 1,2-propilenglicol, etilenglicol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, carbonato de propileno y otros componentes ligeros y pesados, en porcentajes en peso de 97,86%, 0,192%, 0,23%, 0%, 0,01%, 0,01%, 0,01%, 1,688%,
55 respectivamente. El rendimiento total de rectificación del propilenglicol de baja pureza fue del 29,0%.

Los resultados experimentales muestran que la rectificación tradicional sin el uso de un disolvente azeotrópico no puede separar eficazmente el 1,2-butanodiol, el 1,2-pentanodiol, el 1,2-hexanodiol, el carbonato de propileno
60 y otros componentes ligeros y pesados en el propilenglicol. Es necesario aumentar la altura de la torre, la relación de reflujo y el consumo de energía para alcanzar la pureza del 99,5%. El procedimiento de la invención puede aumentar eficazmente la pureza de dicho propilenglicol hasta el 99,50% o más bajo la condición de un alto rendimiento de propilenglicol.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para refinar propilenglicol de base biológica, en el que uno, dos o más de los compuestos de alcohol oleofílico C₅-C₂₀, y compuestos de cetona oleofílica C₄-C₂₀ se someten a azeotropismo como disolvente azeotrópico junto con el propilenglicol de base biológica para obtener un azeótropo que contiene propilenglicol, a continuación se añade agua para disolver el propilenglicol en el azeótropo, se separa el disolvente azeotrópico insoluble en agua de la solución acuosa de propilenglicol, y se obtiene propilenglicol a partir de la deshidratación y refinado de la solución acuosa de propilenglicol resultante; en la que los compuestos alcohólicos oleofílicos C₅-C₂₀ se seleccionan entre alcoholes alifáticos y las cetonas oleofílicas C₄-C₂₀ se seleccionan entre cetonas alifáticas o cetonas alicíclicas.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los compuestos alcohólicos oleofílicos C₅-C₂₀ son compuestos alcohólicos oleofílicos C₆-C₁₅, preferentemente compuestos alcohólicos oleofílicos C₇-C₁₂ y particularmente preferentemente compuestos alcohólicos oleofílicos C₇-C₁₀.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que los compuestos de alcohol oleofílico se seleccionan del grupo que consiste en pentanol y sus isómeros, hexanol y sus isómeros, heptanol y sus isómeros, octanol y sus isómeros, nonanol y sus isómeros, decanol y sus isómeros, undecanol y sus isómeros, y alcohol laurílico y sus isómeros.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que los compuestos alcohólicos oleofílicos C₅-C₂₀ se seleccionan del grupo que consiste en heptanol, n-heptanol, 2-heptanol, octanol, n-octanol, isooctanol, sec-octanol, nonanol, n-nonanol, isononanol, decanol, n-decanol e isodecanol.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los compuestos cetónicos oleofílicos C₄-C₂₀ son compuestos cetónicos oleofílicos C₅-C₁₅, preferentemente compuestos cetónicos oleofílicos C₆-C₁₂ y particularmente preferentemente compuestos cetónicos oleofílicos C₆-C₁₀.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las cetonas se seleccionan del grupo que consiste en ciclohexanona, heptanona, 4-heptanona, diisobutylcetona, isoforona, nonanona y 2-nonanona.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el propilenglicol de origen biológico se refiere al propilenglicol producido a partir de biomasa.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la biomasa es biomasa comestible de primera generación o biomasa no alimentaria de segunda generación de residuos agrícolas y forestales.
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el propilenglicol de base biológica comprende propilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol y opcionalmente carbonato de propileno, comprendiendo preferentemente propilenglicol (preferentemente 1,2-propilenglicol), butanodiol (preferentemente 1,2-butanodiol), hexanodiol (preferentemente 1,2-pentanodiol) y carbonato de propileno, y más preferentemente, dicho propilenglicol de base biológica comprende:
 - 1-100 % en peso de propilenglicol (excluido el punto final de 100 % en peso), preferiblemente 1-99 % en peso de propilenglicol, más preferiblemente 5-99 % en peso de propilenglicol y particularmente preferiblemente 10-95 % en peso de propilenglicol; en el que el propilenglicol es preferiblemente 1,2-propilenglicol;
 - 0-95 % en peso, preferentemente 0-70 % en peso, más preferentemente 0-50 % en peso, y particularmente preferentemente 0-30 % en peso de butanodiol, preferentemente 1,2-butanodiol, excluyendo el punto final de 0;
 - 0-95 % en peso, preferentemente 0-50 % en peso, más preferentemente 0-10 % en peso, y particularmente preferentemente 0-1 % en peso de pentanediol, preferentemente 1,2-pentanediol, excluyendo el punto final de 0;
 - 0-95 % en peso, preferentemente 0-50 % en peso, más preferentemente 0-10 % en peso, y particularmente preferentemente 0-1 % en peso de hexanodiol, preferentemente 1,2-hexanodiol, excluido el punto final de 0, y;
 - 0-95 % en peso, preferiblemente 0-50 % en peso, más preferentemente 0-10 % en peso, y particularmente preferiblemente 0-1 % en peso de carbonato de propileno.
10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el propilenglicol de base biológica comprende:
 - 0-95 % en peso, preferentemente 0-50 % en peso de etilenglicol, y/o;
 - 0-50 % en peso, preferentemente 0-10 % en peso de 2,3-butanodiol.

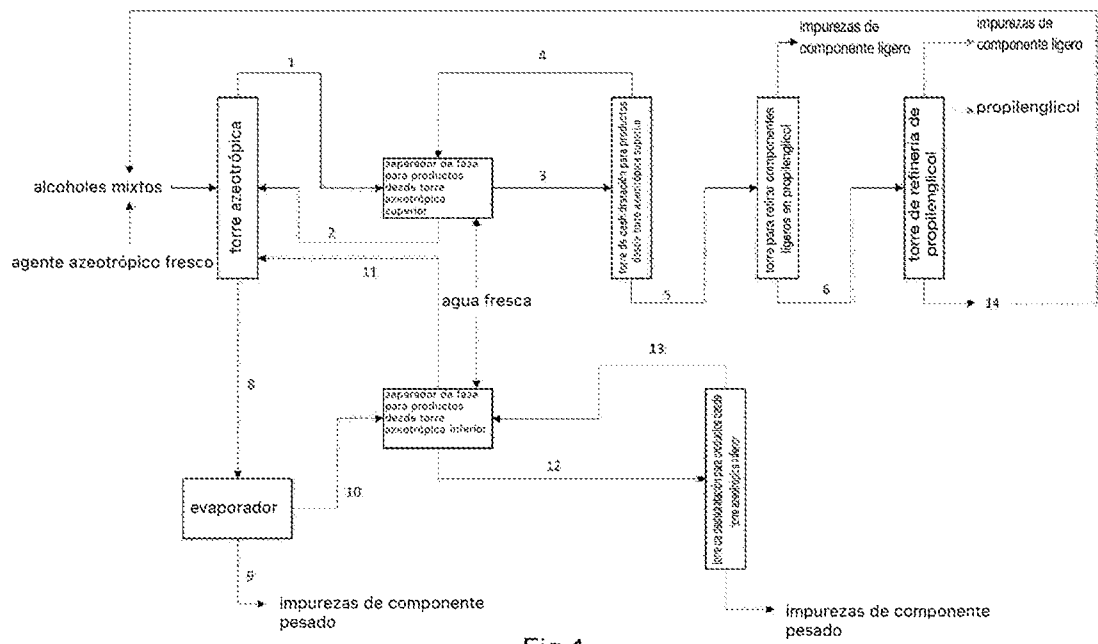


Fig. 1

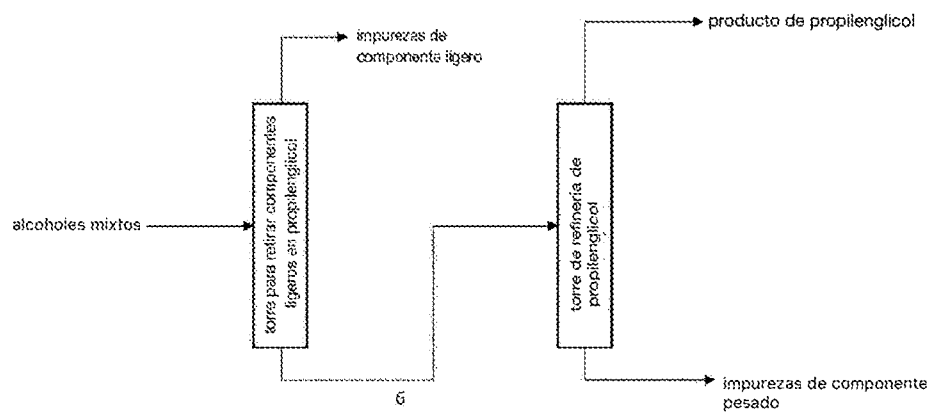


Fig. 2