

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 048**

51 Int. Cl.:
C07C 41/36 (2006.01)
C07C 43/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08870617 .1**
96 Fecha de presentación: **14.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2229350**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2010**

54 Título: **PURIFICACIÓN DE MONOALQUILÉTEROS DE PROPILENGLICOL.**

30 Prioridad:
14.01.2008 US 8759

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.11.2011

73 Titular/es:
**LYONDELL CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.
TWO GREENVILLE CROSSING 4001 KENNETT
PIKE, SUITE 238
GREENVILLE, DELAWARE 19807, US**

72 Inventor/es:
**LI, Xiangmin y
CANDELA, Lawrence M.**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 369 048 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

Purificación de monoalquiléteres de propilenglicol

5 Ámbito de la invención

Esta invención se refiere a la purificación de un monoalquiléter de propilenglicol.

10 Antecedentes de la invención

Los monoalquiléteres de propilenglicol son disolventes industriales de alta prestaciones para pinturas y recubrimientos, productos limpiadores, tintas y una gran variedad de otros productos, incluidos los agroquímicos, cosméticos, electrónicos, textiles y adhesivos. Se emplean también como compuestos intermedios de síntesis química de productos finales, como son los eteracetatos del propilenglicol.

15 Normalmente los monoalquiléteres del propilenglicol se sintetizan por reacción de óxido de propileno con un alcohol, por ejemplo metanol o 1-butanol. Aunque no es necesario ningún catalizador, la reacción se suele realizar en presencia de un catalizador. En la técnica anterior se conoce ya una gran variedad de catalizadores y condiciones de reacción.

20 Los catalizadores empleados en este proceso incluyen a compuestos ácidos, básicos y neutros. Los catalizadores especialmente útiles incluyen a los ácidos, por ejemplo el ácido sulfúrico, ácido bórico y algunos ácidos fluorados; o las bases, por ejemplo los hidróxidos y alcóxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, las aminas terciarias y ciertos óxidos metálicos. En la patente GB 271,169, por ejemplo, se describe el uso de ácido sulfúrico, de alcóxidos de metales alcalinos y sales de metales alcalinos para ácidos grasos inferiores. En la patente US 2,327,053 se describe el uso de haluros metálicos, por ejemplo haluros estánicos, pentahaluros de antimonio, haluros de aluminio, haluros de cinc y haluros férricos.

30 Un problema asociado con estas reacciones y, en particular con el uso de catalizadores alcóxido de metal alcalino o alcalinotérreo, es que el producto monoalquiléter de propilenglicol está contaminado con varias impurezas de tipo carbonilo (por ejemplo el formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, acetona, metoxiacetona y metoxibutenona), lo cual conduce a una alta absorción de la radiación UV. En la producción de monoalquiléteres del propilenglicol, el producto se purifica normalmente por métodos destilativos. Sin embargo, con la destilación no se consigue eliminar una porción significativa de las impurezas carbonilo. Para aplicaciones especiales puede ser necesario limitar la cantidad de impurezas carbonilo y de este modo reducir la absorción de radiación UV de los productos monoalquiléter de propilenglicol. En la patente US 2004/211658 se describe un proceso para eliminar las impurezas de tipo carbonilo de los glicoles contaminados, dicho proceso consiste en poner en contacto el glicol contaminado con una resina ácida de intercambio iónico.

40 En suma se requieren nuevos métodos de purificación de monoalquiléteres del propilenglicol. Los métodos especialmente útiles deberán disminuir la cantidad de impurezas carbonilo y mejorar de este modo la absorbancia de la radiación UV y el color del producto monoalquiléter de propilenglicol. Hemos descubierto un método efectivo y conveniente para purificar los monoalquiléteres del propilenglicol.

45 Resumen de la invención

La invención se refiere a un método de purificación de un monoalquiléter de propilenglicol que contenga impurezas carbonilo. El método consiste en poner en contacto el monoalquiléter de propilenglicol en fase líquida con un adsorbente de carbono, elegido entre los carbonos y carbones activos y en recuperar el producto monoalquiléter de propilenglicol purificado con un menor contenido de impurezas carbonilo. Este método reduce el nivel de impurezas aldehído y cetona y la absorbancia UV del monoalquiléter del propilenglicol.

50 Descripción detallada de la invención

55 El monoalquiléter del propilenglicol producido industrialmente contiene cantidades pequeñas pero significativas de impurezas carbonilo. Por ejemplo, la cantidad total de impurezas carbonilo que puede contener un producto monoalquiléter de propilenglicol es normalmente superior a 50 ppm, lo cual confiere al producto monoalquiléter de propilenglicol una absorbancia UV (a 245 nm) superior a 1. Los monoalquiléteres del propilenglicol que se pueden tratar con el método de la invención contienen a título ilustrativo de 50 a 20.000 ppm y normalmente de 50 a 1.000 ppm en peso de varias impurezas carbonilo. Las impurezas carbonilo incluyen al formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, acetona, metoxiacetona y metoxibutenona.

65 El monoalquiléter de propilenglicol que se purifica por el método de la invención se produce con preferencia por reacción de óxido de propileno con un alcohol en presencia de un alcóxido de metal alcalino o alcalinotérreo para generar una mezcla de productos de reacción que contiene el monoalquiléter del propilenglicol. La mezcla de

productos de reacción se somete seguidamente a uno o más pasos de destilación con el fin de produce el monoalquiléter del propilenglicol.

5 El alcohol empleado para la producción del monoalquiléter de propilenglicol es de modo conveniente un alcohol alifático, cicloalifático o aromático y puede tener uno, dos o más grupos hidroxilo. Con preferencia especial, el alcohol es un alcohol C₁-C₄, en especial el metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol y tert-butanol. Aunque puede utilizarse cualquier alcóxido de metal alcalino o alcalinotérreo son preferidos los alcóxidos de metales alcalinos y son especialmente preferidos los alcóxidos potásicos y sódicos. Los alcóxidos sódicos preferidos incluyen el metóxido, etóxido, n-propóxido, n-butóxido y t-butóxido sódicos. Los alcóxidos potásicos preferidos incluyen al metóxido, etóxido, n-propóxido, n-butóxido y t-butóxido potásicos.

15 Hay dos isómeros de monoalquiléter de propilenglicol, el 1-alcoxi-2-propanol y el 2-alcoxi-1-propanol, que se generan por esta reacción. Por ejemplo, la reacción de óxido de propileno y metanol produce no solo el 1-metoxi-2-propanol (conocido como "PM-1"), sino también el 2-metoxi-1-propanol ("PM-2"). El PM-1, el producto principal de la propoxilación del metanol, es el isómero que se vende comercialmente. Los monoalquiléteres del propilenglicol son productos comerciales de la empresas Lyondell Chemical Company que se suministran con el nombre de ARCOSOLV[®] éteres de propilenglicol, por ejemplo el ARCOSOLV PM (monometiléter del propilenglicol), ARCOSOLV PNB (n-butiléter del propilenglicol), ARCOSOLV PTB (tert-butiléter del propilenglicol) y ARCOSOLV PNP (n-propiléter del propilenglicol).

20 Con preferencia, el monoalquiléter del propilenglicol que se purifica por el método de la invención es el monometiléter del propilenglicol.

25 Con el fin de reducir el nivel de impurezas del caudal alimentado del monoalquiléter de propilenglicol se pone en contacto el monoalquiléter de propilenglicol en fase líquida con un adsorbente de carbón, elegido entre carbón activo y carbones. Según la presente invención se pone en contacto el monoalquiléter de propilenglicol contaminado en fase líquida con el adsorbente carbón, con lo cual las impurezas carbonilo quedan retenidas en el adsorbente carbón y se separa de modo conveniente un producto monoalquiléter de propilenglicol purificado, que tiene un contenido reducido de impurezas carbonilo. Los adsorbentes de carbón útiles para la invención son los carbones activos, incluidos los obtenidos a partir de lignito, negro de gas, coco, bagazo, madera, serrín, turba, residuos de molino de pulpa, sangre, huesos, etc. Los carbones activos específicos, que son productos comerciales, incluyen a los carbones granulados de la empresa Calgon Corporation: Filtrasorb[®] 600, SGL[®], CPG-LF[®], BPL[®] y CAL[®]; los carbones activos granulados de NORIT, por ejemplo el NORIT[®] GAC 830, NORIT[®] RO 0.8 y los carbones activos Darco[®]; y los carbones activos Nuchar de MeadWestvaco Corporation, por ejemplo el carbón activo granulado Nuchar[®] WV-B.

40 En general, los adsorbentes de tipo carbón apropiados se caracterizan además por tener una superficie específica relativamente grande con respecto a su peso. Los adsorbentes de carbón para los fines de esta invención tienen con preferencia una superficie específica por lo menos de 200 m²/g, y con mayor preferencia una superficie específica promedio comprendida entre 400 m²/g y 1500 m²/g.

45 El adsorbente carbón puede ser granulado, de forma de lentejas (pellets) o de forma pulverulenta. La adsorción se lleva a cabo con preferencia pasando el monoalquiléter de propilenglicol contaminado a través de un lecho adsorbente de carbón granulado o de carbón en forma de lentejas. Como alternativa puede prepararse una suspensión del adsorbente de carbón pulverulento en el monoalquiléter de propilenglicol impuro y separarse por filtración. Es especialmente preferido el adsorbente de carbón granulado.

50 La invención puede llevarse a la práctica en un proceso continuo o discontinuo (por lotes), con arreglo a procedimientos ya conocidos. Es preferido el método continuo, así como el uso de un gran número de zonas de contacto con el adsorbente. Si se emplea un gran número de zonas de contacto con el adsorbente, una zona puede estar trabajando, mientras que el adsorbente de una segunda zona puede estar regenerándose. Es especialmente preferido el uso de tres zonas de contacto, en el que dos zonas están trabajando al mismo tiempo, una como zona de contacto principal y la segunda como zona de pulido, mientras que la tercera zona está regenerándose.

55 El contacto de adsorción se lleva a cabo de modo conveniente a temperaturas moderadas. Las temperaturas convenientes son las comprendidas entre 10°C y 100°C, con preferencia entre 15°C y 60°C. En general, una temperatura de adsorción más elevada reduce la capacidad de adsorción. Por lo tanto, para maximizar la capacidad de adsorción del adsorbente carbón es preferible controlar la temperatura de adsorción y mantenerla entre 20°C y 40°C. Son preferidos los caudales de 0,005 a 50 volúmenes de monoalquiléter de propilenglicol por cada volumen de adsorbente por hora, son más preferidos los caudales entre 0,02 y 5. En general, los caudales de alimentación más lentos reducen las impurezas para un volumen determinado de lecho. Por consiguiente, el caudal puede optimizarse en función del volumen de adsorbente que se utilice en el método.

El adsorbente carbón retiene las impurezas adsorbidas sobre él y permitiendo la separación del monoalquiléter de propilenglicol purificado. Inicialmente puede haber una eliminación sustancialmente completa de las impurezas carbonilo y el monoalquiléter de propilenglicol recuperado es de una pureza excepcional. A medida que va pasando el tiempo, los sólidos de contacto van perdiendo gradualmente su eficacia de eliminar estas impurezas.

5 Por lo tanto, cuando la eficacia separativa del adsorbente carbón se sitúa por debajo del punto deseado, se procede con preferencia a regenerar los materiales de contacto de carbón adsorbente, por ejemplo mediante el contacto con una corriente de vapor caliente, por ejemplo de nitrógeno o de aire, a una temperatura por lo menos de 200°C o por lavado con un disolvente, por ejemplo metanol, acetona o agua. Es ventajoso emplear una pluralidad de zonas de contacto paralelas, de modo que cuando una zona se está regenerando, el caudal alimentado pasa a través de una zona que contiene material de contacto fresco o regenerado, de modo que pueda lograr la eliminación óptima de las impurezas.

15 Aplicando este método de purificación se recupera un producto monoalquiléter de propilenglicol purificado que tiene un menor contenido de impurezas carbonilo. El producto monoalquiléter de propilenglicol purificado tiene con preferencia una absorbancia UV, a 245 nm, de 0,5 o menos.

Los siguientes ejemplos la invención.

20 Ejemplo 1

Operaciones de adsorción con carbón activo

25 En un tubo de acero inoxidable (diámetro interior = 1 pulgada x longitud = 2 pies) se rellena con varios adsorbentes de carbón activado de la empresa Calgon Corporation (CAL 12x40, CPG-LF 12x40, SGL 8x30, FILTRASORB 600, APC 12x40 y BPL 6x16). Se coloca el tubo dentro de un horno calentado eléctricamente y se controla que la temperatura esté en 28°C. El caudal alimentado de monoalquiléter de propilenglicol (que contiene 73 ppm de impurezas carbonilo y tiene una absorbancia UV de 1,25) se pasa a través del lecho con una velocidad LHSV de 0,7 a 1 h⁻¹ y se recogen las muestras periódicamente después de haber pasado por el lecho 2 volúmenes de lecho (VL) y 4 VL. Se analizan las muestras para determinar su contenido de carbonilo y su absorbancia UV (a 245 nm). Los resultados se recogen en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

35 Operaciones comparativas de adsorción

Las operaciones comparativas 2A y 2B se realiza con arreglo al procedimiento del ejemplo 1, excepto que ahora se emplean como adsorbentes la alúmina activada Selexorb CD 7x14 y tamices moleculares 13X. Los resultados se recogen en la tabla 1.

40 Tabla 1. Datos de las operaciones de adsorción

oper. nº	adsorbente	nº de VL	cantidad de carbonilo (ppm)	abs. UV
	-alimentación-		73	1,25
1A	CAL 12x40	2	40	0,2
		4	56	0,48
1B	CPG-LF 12x40	2	29	0,19
		4	45	0,37
1C	SGL 8x30	2	27	0,13
		4	35	0,26
1D	Filtrisorb 600	2	19	0,09
		4	33	0,11

ES 2 369 048 T3

1E	APC 12x40	2	45	0,19
		4	57	0,54
1F	BPL 6x16	2	42	0,23
		4	57	0,48
2A*	alúmina activada Selexorb CD 7x14	2	70	1,20
		4	73	1,25
2B*	tamices moleculares 13X	2	69	1,21
		4	72	1,26
* ejemplo comparativo				

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para purificar un monoalquiléter de propilenglicol que contenga impurezas carbonilo, que consiste en poner en contacto el monoalquiléter de propilenglicol en fase líquida con un adsorbente de tipo carbón, elegido entre los carbones activos o carbones, y en recuperar un producto monoalquiléter de propilenglicol purifica que tenga un menor contenido de impurezas carbonilo.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que el monoalquiléter de propilenglicol es el monometiléter del propilenglicol.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el adsorbente carbón es un carbón activo granulado.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, en el que el adsorbente carbón tiene una superficie específica comprendida entre 400 y 1500 m²/g.
5. El método de la reivindicación 1, en el que el monoalquiléter de propilenglicol se produce por reacción de óxido de propileno y un alcohol en presencia de un alcóxido de metal alcalino o alcalinotérreo.
- 20 6. El método de la reivindicación 5, en el que el alcohol es un alcohol C₁-C₄.
7. El método de la reivindicación 5, en el que el catalizador alcóxido de metal alcalino es un alcóxido potásico o un alcóxido sódico.
- 25 8. El método de la reivindicación 1, en el que el producto monoalquiléter de propilenglicol purificado tiene una absorbancia UV, a 245 nm, de 0,5 o menos.