

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 602**

51 Int. Cl.:

C07C 29/60 (2006.01)

C07C 29/90 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2008 E 08859957 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2016 EP 2222623**

54 Título: **Proceso para la producción de 1,2-propanodiol**

30 Prioridad:

12.12.2007 GB 0724232

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

11.05.2016

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY DAVY TECHNOLOGIES
LIMITED (100.0%)
10 Eastbourne Terrace
London W2 6LG , GB**

72 Inventor/es:

**TUCK, MICHAEL, WILLIAM, MARSHALL;
WILD, ROBERT y
TILLEY, SIMON, NICHOLAS**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 569 602 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

Proceso para la producción de 1,2-propanodiol

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un proceso para la producción de 1,2-propanodiol o propanoles, en particular mediante la hidrogenación de 1,2,3-propanotriol, también conocido como glicerol. Más en particular, se refiere a un proceso para depurar el producto bruto de la hidrogenación de glicerol para eliminar la hidroxipropanona sin reaccionar y otras impurezas.
- 10 **[0002]** El glicerol está disponible en grandes cantidades y se anticipa que el suministro de glicerol va a aumentar, ya que es un subproducto de procesos de interés creciente debido a que se basan en productos naturales como aceites y grasas como materiales de partida. Algunos ejemplos de aceites y grasas incluyen aceite de palma, aceite de colza, sebo de buey y similares
- 15 **[0003]** Sin embargo, aunque el glicerol está disponible en grandes cantidades, sus usos actuales están limitados en volumen. Por lo tanto, es deseable proporcionar procesos que permitan la conversión del glicerol en materiales útiles. Por consiguiente, se entenderá que el acoplamiento de procesos posteriores que usan glicerol como materia prima a procesos que tienen el glicerol como subproducto ofrece ventajas económicas. Así, los procesos en los que podría acoplarse un reactor de glicerol incluyen unidades de biodiesel y separadores de grasas
20 tales como unidades de alimentación para plantas de detergentes naturales y similares.
- [0004]** Aunque el glicerol no tiene usos que equiparen su disponibilidad, puede convertirse en 1,2-propanodiol y propanoles que son valiosos materiales de partida con diversas aplicaciones. Se han propuesto diversos procesos para llevar a cabo la conversión.
25
- [0005]** Un proceso se describe en el documento US5426249, en el que una corriente gaseosa de glicerol se deshidrata a acroleína. La acroleína se condensa y se hidrata después a 3-hidroxipropionaldehído, que seguidamente se somete a hidrogenación en fase líquida. Este proceso multietapa permite la obtención simultánea de 1,2 y 1,3-propanodiol. Un proceso alternativo en fase líquida se describe en el documento US5214219. En este
30 caso, el glicerol se convierte en 1,2-propanodiol y 1,2-etanodiol por hidrogenación en fase líquida en presencia de un catalizador de cobre/cinc y a una temperatura de aproximadamente 220 °C.
- [0006]** Un proceso alternativo para la hidrogenación de glicerol en fase líquida se describe en el documento US5616817. El proceso, que se dirige a la producción de 1,2-propanodiol, requiere un contenido de agua en el
35 glicerol no superior al 20 % en peso. La hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende cobalto, cobre, manganeso y molibdeno.
- [0007]** Aunque los procesos descritos anteriormente y otros ofrecen un medio de obtener productos deseables a partir de glicerol, presentan diversas desventajas e inconvenientes en cuanto a tasa y/o rentabilidad de la conversión y, por lo tanto, se ha sugerido que debería usarse una hidrogenación en fase de vapor. Uno de tales
40 procesos se describe en el documento WO 2007/010299, en el que una alimentación que comprende glicerol se pone en contacto con una corriente de un gas que contiene hidrógeno y se somete a hidrogenación en fase de vapor en presencia de un catalizador, a una temperatura de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 260 °C, una presión de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 bar, una relación entre hidrógeno y glicerol de 400:1 a
45 aproximadamente 600:1 y un tiempo de residencia de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2,5 s.
- [0008]** Llevar a cabo la hidrogenación en fase de vapor ofrece diversas ventajas con respecto a los procesos en fase líquida de la técnica anterior. En general, el tiempo de residencia en el reactor es menor. Esto es ventajoso porque tiempos de residencia breves conducen a la formación de menos subproductos que los que se observan con
50 las reacciones en fase líquida. El proceso descrito también hace posible la operación a presiones inferiores a la vez que se mantienen altas selectividades totales para los productos deseados.
- [0009]** Un proceso en fase de vapor alternativo para la producción de propilenglicol por reacción de un material de alimentación que comprende glicerol en presencia de hidrógeno se describe en el documento WO
55 2007/057400.
- [0010]** Este proceso comprende las etapas de:
- (a) suministro de una corriente que comprende el material de alimentación a una primera zona de

vaporización y la puesta en contacto de dicha alimentación con un gas circulante que comprende hidrógeno, de manera que al menos una porción de la alimentación sea vaporizada por y en el gas circulante;

5 (b) suministro de al menos una porción del gas circulante y el material de alimentación vaporizado a una primera zona de reacción que comprende un catalizador y operación en condiciones de reacción que permitan la hidrogenación y deshidratación, de manera que se convierta gran parte del glicerol;

(c) recuperación de la primera zona de reacción de una corriente de producto intermedio que comprende el gas circulante, pequeñas cantidades de glicerol sin convertir y el producto o los productos deseados;

10 (d) suministro de la corriente de producto intermedio de la zona de reacción precedente a una zona de vaporización final y puesta en contacto de la misma con material de alimentación adicional, de manera que una cantidad de glicerol aproximadamente equivalente a la vaporizada en la zona de vaporización precedente sea vaporizada por y en la corriente de producto intermedio;

15 (e) suministro de la corriente de la etapa (d) a una zona de reacción final que comprende un catalizador.

[0011] Se han descrito otros procesos en fase de vapor, incluidos aquellos expuestos en los documentos WO 2005/095536 y WO 2007/053705.

20 **[0012]** Aunque estos procesos en fase de vapor ofrecen diversas ventajas con respecto a los procesos de la técnica anterior y algunos conducen al producto deseado con gran rendimiento y selectividad, existen problemas asociados con la separación del producto deseado de las impurezas. De este modo, aunque las reacciones en fase de vapor producen menos subproductos que los observados con las reacciones en fase líquida, todavía hay impurezas presentes de las que deben separarse los productos deseados, especialmente cuando se requiere un
25 producto de calidad farmacéutica.

[0013] La hidroxipropanona (también conocida como acetol e hidroxiacetona) es el intermedio en la hidrogenación de glicerol a 1,2-propanodiol. Por lo tanto, después de la hidrogenación bruta, la corriente de producto rica en 1,2-propanodiol contendrá algo del intermedio de hidroxipropanona "sin reaccionar". Aunque la
30 hidroxipropanona debería separarse fácilmente de la corriente de producto bruto por destilación, todavía es reactiva y puede formar una diversidad de compuestos en las condiciones de destilación requeridas para el proceso de purificación del 1,2-propanodiol. Los compuestos formados incluyen, pero no se limitan a 2,4-dimetil-2-metanol-1,3-dioxolanos. Se entenderá que los dioxolanos y otros compuestos similares formados son difíciles de separar del 1,2-propanodiol por procesos de destilación convencionales, dado que son estos procesos de destilación los que
35 permiten la formación de estas impurezas. Además, tienen puntos de ebullición similares al del producto deseado. Por lo tanto, incluso si no existiera el problema de que el proceso de destilación causa la formación de impurezas adicionales, seguiría siendo imposible alcanzar una separación satisfactoria.

[0014] Ha de señalarse además que, incluso si fuera posible evitar la formación de los dioxolanos durante el
40 proceso de destilación, el problema no se solucionaría, ya que durante la hidrogenación en fase de vapor de la alimentación de glicerol se forman pequeñas cantidades de dioxolanos.

[0015] Por consiguiente, es deseable proporcionar un proceso en el que se reduzca el contenido de hidroxipropanona y sus productos de reacción no deseados en la corriente de 1,2-propanodiol bruto producido por la
45 hidrogenación catalítica de glicerol en fase de vapor. Con este proceso será posible proporcionar un 1,2-propanodiol que pueda purificarse especialmente hasta altas calidades farmacéuticas por procesos de destilación convencionales.

[0016] Se ha encontrado que, al hacer pasar la corriente de producto bruto de la hidrogenación de glicerol en
50 fase de vapor a una hidrogenación en fase líquida en condiciones de reacción adecuadas y en presencia de un catalizador heterogéneo, se reduce sustancialmente a cero la cantidad de acetol y sus productos no deseados, lo que por consiguiente permite la obtención de un 1,2-propanodiol de gran pureza mediante procesos de destilación convencionales.

55 **[0017]** Por tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para la eliminación de hidroxipropanona y 2,4-dimetil-2-metanol-1,3-dioxolanos de una corriente de producto bruto de la hidrogenación de glicerol en fase de vapor, en que la corriente de producto bruto comprende 1,2-propanodiol con hidroxipropanona y 2,4-dimetil-2-metanol-1,3-dioxolanos como impurezas y el proceso comprende:

(a) la condensación de la corriente de producto bruto; y
 (b) la puesta en contacto de la fase de producto bruto en fase líquida con una corriente de un gas que contiene hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo a temperaturas y presiones adecuadas, de manera que la hidroxipropanona presente en la corriente de producto bruto se convierta en el propanodiol deseado y los 2,4-dimetil-2-metanol-1,3-dioxolanos se reduzcan hasta 20 a 60 ppm en una medición por cromatografía de gases.

5

[0018] Por lo general, la corriente de producto bruto no contendrá acroleína. Dado que la hidroxipropanona se convierte en el producto deseado antes de su exposición a las condiciones de destilación, no se producen los productos no deseados que se forman en los procesos de la técnica anterior durante la destilación. En particular, se evita el dioxolano que puede producirse cuando la hidroxipropanona se separa del producto deseado. El dioxolano es difícil de separar del sistema por destilación.

10

[0019] Por lo general, el proceso de la presente invención proporcionará una corriente de producto purificado en la que la cantidad del hidroxipropanona presente se reduce efectivamente a cero. Esto quiere decir que su presencia y la de sus productos de reacción como los dioxolanos será típicamente de 20 a 60 ppm, en una medición por cromatografía de gases.

15

[0020] La corriente de producto bruto que se trata de acuerdo con el proceso de la presente invención es aquella que es la corriente de producto del proceso de hidrogenación en fase de vapor y que no ha sido sometida a etapas de purificación. En una disposición, la corriente de producto de la planta en la que se hace reaccionar el glicerol en fase de vapor se hará pasar directamente al proceso de la presente invención. En disposiciones alternativas, la corriente de producto bruto puede almacenarse, bien antes o después de la etapa de condensación, antes de someterse a la etapa de depuración de la presente invención.

20

[0021] El experto en la técnica será capaz de seleccionar las temperaturas y presiones adecuadas requeridas para conseguir el resultado deseado. En general, serán adecuadas presiones de hidrógeno moderadas y bajas temperaturas. En general, será adecuada una presión de hidrógeno de 5 barg (600 kPa) a 45 barg (4,60 MPa). Pueden preferirse presiones de 10 barg (1,1 MPa) a 25 barg (2,60 MPa). En general, son adecuadas temperaturas en el intervalo de 20 a 200 °C, en que se prefieren especialmente temperaturas de 50 a 130 °C.

25

[0022] Pueden seleccionarse otras condiciones como apropiadas. En una disposición, la corriente de producto líquido se pone en contacto con el hidrógeno y se hace pasar a una zona de hidrogenación calentada a una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) en el intervalo de 0,1 a 10, en que se prefieren especialmente velocidades espaciales horarias del líquido en el intervalo de 0,2 a 5.

35

[0023] El gas hidrógeno puede suministrarse a cualquier velocidad de flujo adecuada, en que se prefieren especialmente aquellas GHSV en el intervalo de 100 a 250 h⁻¹.

40

[0024] Puede usarse cualquier catalizador adecuado. Algunos ejemplos incluyen catalizadores a base de níquel, por ejemplo en forma de esferas, rutenio sobre carbono, rutenio sobre níquel, cobalto y cobre.

[0025] El gas de la corriente del proceso de depuración de la presente invención se eliminará por medios convencionales y la corriente de producto puede purificarse hasta una gran pureza, tal como la calidad farmacéutica, por procedimientos de destilación convencionales. El gas hidrógeno eliminado de la corriente de producto puede reciclarse.

45

[0026] La corriente sometida al proceso del primer aspecto de la presente invención mencionado anteriormente puede haberse formado a partir de glicerol por cualquier proceso adecuado. El proceso puede ser en fase líquida o en fase de vapor. En una disposición, el proceso es la hidrogenación de glicerol.

50

[0027] De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la hidrogenación de glicerol en fase de vapor que comprende:

55

(a) someter una alimentación que comprende glicerol a hidrogenación en presencia de un catalizador para formar una corriente de producto bruto; y
 (b) someter la corriente de producto bruto al proceso del primer aspecto anterior.

[0028] El proceso de la etapa (a) puede ser cualquier disposición adecuada y puede ser el descrito en uno

cualquiera de los documentos WO 2007/010299, WO 2008/012244, WO 2005/095536 o WO 2007/053705.

[0029] En una disposición, el proceso de la etapa (a) comprende la puesta en contacto de una alimentación que comprende glicerol con una corriente de un gas que contiene hidrógeno y el sometimiento de la corriente a 5 hidrogenación en fase de vapor en presencia de un catalizador y a una temperatura de 160 °C a 260 °C, una presión de 10 bar (1,1 MPa) a 30 bar (3,1 MPa), una relación entre hidrógeno y glicerol de 400:1 a 600:1 y un tiempo de residencia de 0,01 a 2,5 s.

[0030] En una disposición alternativa, el proceso de la etapa (a) comprende las etapas de:

- 10 (i) suministro de una corriente que comprende el material de alimentación a una primera zona de vaporización y puesta en contacto de dicha alimentación con un gas circulante que comprende hidrógeno, de manera que al menos una porción de la alimentación sea vaporizada por y en el gas circulante;
- 15 (ii) suministro de al menos una porción del gas circulante y el material de alimentación vaporizado a una primera zona de reacción que comprende un catalizador y operación en condiciones de reacción que permitan la hidrogenación y deshidratación, de manera que se convierta gran parte del glicerol;
- 20 (iii) recuperación de la primera zona de reacción de una corriente de producto intermedio que comprende el gas circulante, pequeñas cantidades de glicerol sin convertir y el producto o los productos deseados;
- (iv) suministro de la corriente de producto intermedio de la zona de reacción precedente a una zona de vaporización final y puesta en contacto de la misma con material de alimentación adicional, de manera que una cantidad de glicerol aproximadamente equivalente a la vaporizada en la zona de vaporización precedente sea vaporizada por y en la corriente de producto intermedio;
- 25 (v) suministro de la corriente de la etapa (iv) a una zona de reacción final que comprende un catalizador.

[0031] A continuación, la presente invención se describirá con referencia a los ejemplos siguientes. En estas reacciones de prueba se usaron presiones superiores a las que se requerirían a escala comercial.

30 **Ejemplos 1 a 3**

[0032] Se cargó un reactor con un catalizador. Una corriente de producto bruto obtenida de acuerdo con el proceso descrito en el documento WO 2007/010299 se suministró al reactor y se sometió al proceso de la presente 35 invención. Las condiciones y resultados se exponen en la tabla 1.

Tabla 1

| Ejemplo n.º | 1 | 2 | 3 |
|--|---------------------------------|------------|--------------------|
| Alimentación de hidroxipropanona en el producto de la hidrogenación de glicerol, % en peso | 0,982 | 1,16 | 1,31 |
| Hidroxipropanona después del proceso de la presente invención, % en peso | <10-20 ppm | 0,0040 | 0,0038 |
| Temperatura del reactor, °C | 110 | 90 | 70 |
| Presión, psig (MPa) | 600 (4,24) | 300 (2,17) | 300 (2,17) |
| Velocidad del gas, NI/h | 10 | 12 | 12 |
| Catalizador | Esferas de níquel Calsicat 86/4 | HTC 500 | HTC 500 + 0,1 % Ru |
| Presión psig (MPa) | 600 (4,24) | 300 (2,17) | 300 (2,17) |
| LHSV, h ⁻¹ | 0,5 | 3,5 | 1 |

40 **Ejemplos 4 y 5**

[0033] Se cargó un reactor con un catalizador. Una corriente de producto bruto obtenida de acuerdo con el proceso descrito en el documento WO 2007/010299 se suministró al reactor y se sometió al proceso de la presente invención. Las condiciones y resultados se exponen en la tabla 2.

Tabla 2

| | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 |
|--|---|---|
| Alimentación de hidroxipropanona en el producto de la hidrogenación de glicerol, % en peso | 1,171 | 1,171 |
| Hidroxipropanona después del proceso de la presente invención, % en peso | 0,008 | 0,020 |
| Temperatura del reactor, °C | 125 | 125 |
| Presión, psig (MPa) | 600 (4,24) | 290 (2,10) |
| Catalizador | 2 % en peso de rutenio sobre soporte de carbono | 2 % en peso de rutenio sobre soporte de carbono |
| LHSV, h ⁻¹ | 1,95 | 2,02 |
| Tiempo en línea | 132 | 180 |
| Conversión de hidroxipropanona | 1,171 | 1,171 |

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la eliminación de hidroxipropanona y 2,4-dimetil-2-metanol-1,3-dioxolanos de una corriente de producto bruto de la hidrogenación de glicerol en fase de vapor, en que la corriente de producto bruto comprende 1,2-propanodiol con hidroxipropanona y 2,4-dimetil-2-metanol-1,3-dioxolanos como impurezas y el proceso comprende:
- 5 (a) la condensación de la corriente de producto bruto; y
(b) la puesta en contacto de la fase de producto bruto en fase líquida con una corriente de un gas que contiene hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo a temperaturas y presiones adecuadas, de manera que la hidroxipropanona presente en la corriente de producto bruto se convierta en el propanodiol deseado y los 2,4-dimetil-2-metanol-1,3-dioxolanos se reduzcan hasta 20 a 60 ppm en una medición por cromatografía de gases.
- 10
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la presión del gas que contiene hidrógeno es de 5 barg (600 kPa) a 45 barg (4,60 MPa).
- 15
3. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la temperatura a la que el producto bruto condensado se pone en contacto con el gas que contiene hidrógeno es de 20 a 200 °C.
- 20
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la temperatura a la que el producto bruto condensado se pone en contacto con el gas que contiene hidrógeno es de 50 a 130 °C.
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la corriente de producto líquido se somete al hidrógeno y se hace pasar a una zona de hidrogenación calentada a una velocidad espacial horaria del líquido en el intervalo de 0,1 a 10.
- 25
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la corriente de producto líquido se somete al hidrógeno y se hace pasar a una zona de hidrogenación calentada a una velocidad espacial horaria del líquido en el intervalo de 0,2 a 5.
- 30
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el gas que contiene hidrógeno se suministra a una velocidad de flujo GHSV en el intervalo de 100 a 250 h⁻¹.
- 35
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el catalizador se selecciona entre catalizadores a base de níquel, esferas de níquel, rutenio sobre carbono, rutenio sobre níquel, cobalto y cobre.
9. Un proceso para la hidrogenación de glicerol que comprende:
- 40 (a) someter una alimentación que comprende glicerol a hidrogenación en fase de vapor en presencia de un catalizador para formar una corriente de producto bruto; y
(b) someter la corriente de producto bruto al proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en que el proceso de la etapa (a) comprende la puesta en contacto de una alimentación que comprende glicerol con una corriente de un gas que contiene hidrógeno y el sometimiento de la corriente a hidrogenación en fase de vapor en presencia de un catalizador y a una temperatura de 160 °C a 260 °C, una presión de 10 bar (1,1 MPa) a 30 bar (3,1 MPa), una relación entre hidrógeno y glicerol de 400:1 a 600:1 y un tiempo de residencia de 0,01 a 2,5 s.
- 45
11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en que el proceso de la etapa (a) comprende las etapas de:
- 50 (i) suministro de una corriente que comprende el material de alimentación a una primera zona de vaporización y puesta en contacto de dicha alimentación con un gas circulante que comprende hidrógeno, de manera que al menos una porción de la alimentación sea vaporizada por y en el gas circulante;
- 55 (ii) suministro de al menos una porción del gas circulante y el material de alimentación vaporizado a una primera zona de reacción que comprende un catalizador y operación en condiciones de reacción que permitan la hidrogenación y deshidratación, de manera que se convierta gran parte del glicerol;
- (iii) recuperación de la primera zona de reacción de una corriente de producto intermedio que comprende el gas circulante, pequeñas cantidades de glicerol sin convertir y el producto o los

productos deseados;

(iv) suministro de la corriente de producto intermedio de la zona de reacción precedente a una zona de vaporización final y puesta en contacto de la misma con material de alimentación adicional, de manera que una cantidad de glicerol aproximadamente equivalente a la vaporizada en la zona de vaporización precedente sea vaporizada por y en la corriente de producto intermedio;

5

(v) suministro de la corriente de la etapa (iv) a una zona de reacción final que comprende un catalizador.