

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 887**

51 Int. Cl.:

C07C 29/86 (2006.01)

C07C 31/22 (2006.01)

C07C 31/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2008 E 08753967 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2167450**

54 Título: **Procedimiento para la extracción en un procedimiento para la producción de un alcohol di-, tri- o polihídrico**

30 Prioridad:

18.06.2007 SE 0701478

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

02.06.2016

73 Titular/es:

**PERSTORP SPECIALTY CHEMICALS AB (100.0%)
284 80 Perstorp, SE**

72 Inventor/es:

**PAJALIC, OLEG;
ENGBERG, DAVID y
AXELSSON, GÖRAN**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 572 887 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 para la extracción en un procedimiento para la producción de un alcohol di-, tri- o polihídrico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la extracción en un procedimiento para la producción de un alcohol di-, tri- o polihídrico seleccionado del grupo que consiste en 2-alkuil-1,3-propanodiolos, 2,2-dialquil-1,3-propanodiolos, 2-alkuil-2-hidroxi-alkuil-1,3-propanodiolos y 2,2-dihidroxi-alkuil-1,3-propanodiolos, comprendiendo dicho procedimiento alimentar un líquido madre en una primera unidad de extracción, extraer dicho líquido madre en al menos un disolvente de alto punto de ebullición, devolver el refinado obtenido a dicho procedimiento, alimentar el extracto obtenido en una segunda unidad de extracción, extraer dicho extracto en agua, obtener una fase acuosa que comprende subproductos orgánicos y una fase de disolvente, y reciclar dicho disolvente.

10 El documento US-B-3.076.854 aborda un procedimiento para recuperar trimetilolpropano de alta pureza a partir de licores de reacción acuosos que contienen, además de trimetilolpropano, una gran cantidad de diversas impurezas.

15 El documento EP-A-1 620 362 aborda un procedimiento para la recuperación de 1,3-propanodiol a partir de una corriente de alimentación acuosa. El procedimiento implica poner en contacto una corriente de alimentación acuosa que comprende agua, 1,3-propanodiol, y al menos un contaminante con al menos un disolvente extractante para formar una mezcla. La mezcla se separa en una primera fase y una segunda fase. La segunda fase comprende la mayoría del agua de la corriente de alimentación acuosa. La primera fase comprende disolvente extractante y al menos algo del 1,3-propanodiol que estaba presente en la corriente de alimentación acuosa. La proporción en peso en la primera fase de 1,3-propanodiol con respecto a uno cualquiera de los contaminantes presentes es mayor que la proporción en peso del 1,3-propanodiol con respecto al mismo contaminante en la corriente de alimentación acuosa antes de la que la corriente de alimentación acuosa se ponga en contacto con el disolvente extractante. Se puede retirar la primera fase de la segunda fase separada a fin de recuperar el 1,3-propanodiol.

20 El documento GB-B-816.208 aborda un procedimiento para la separación de trimetilolpropano a partir de una solución acuosa que contiene trimetilolpropano y formiato de sodio, que comprende someter dicha solución a un tratamiento con un disolvente líquido para trimetilolpropano para obtener una fase acuosa que contiene formiato de sodio en solución y una fase de disolvente que comprende una solución de trimetilolpropano en el disolvente líquido, siendo dicho disolvente líquido uno que disuelve poca agua y es de baja solubilidad en dicha fase acuosa, separar las fases y recuperar trimetilolpropano a partir de la fase de disolvente.

25 Los alcoholes di-, tri- o polihídricos que tienen, por ejemplo, una estructura de neopentilo, tales como neopentilglicol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano y pentaeritrol se sintetizan normalmente en una condensación aldólica catalizada por álcali de formaldehído y un segundo aldehído, produciendo un metilolaldehído. Dicho metilolaldehído se reduce en un paso posterior al correspondiente alcohol por medio de una denominada reacción de Cannizzaro cruzada con un equivalente adicional de formaldehído en presencia de una base fuerte, tal como un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo y/o una amina. De forma alternativa, la reacción de Cannizzaro cruzada se puede reemplazar por una hidrogenación catalítica. La síntesis, así como la recuperación del producto de reacción obtenido, normalmente producen subproductos, tales como formiatos y acetales, tales como formales lineales y cíclicos.

30 Se sabe que los subproductos, tales como formales, presentes en el líquido madre de dicho procedimiento interfieren con el proceso de cristalización del alcohol di-, tri- o polihídrico principal y una cantidad disminuida en el líquido madre de dichos subproductos implica una capacidad incrementada del procedimiento. También se sabe que determinados formales provocan incrustaciones en evaporadores, secadores y lechos filtrantes. Por ejemplo, cuando está presente el formal cíclico de pentaeritrol, la densa masa de la torta de filtro fuerza que el lecho filtrante se atraviese con una capa muy fina de torta para hacer posible la filtración.

35 También están presentes en el líquido madre diferentes sales organometálicas, tales como formiatos de calcio, sodio, potasio y similares. El formiato presente en el líquido madre depende del catalizador usado durante la fabricación del alcohol di-, tri- o polihídrico.

40 De manera bastante inesperada, se ha descubierto ahora que la extracción en éter diisopropílico, 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, acetato de etilo, octanol, acetato de butilo, acetato de isopropilo, metiletilcetona y/o metilisobutilcetona, es una manera muy eficaz de reducir la cantidad de, por ejemplo, formales lineales y cíclicos en líquidos madre producidos en la producción de 2-alkuil-1,3-propanodiolos, 2,2-dialquil-1,3-propanodiolos, 2-alkuil-2-hidroxi-alkuil-1,3-propanodiolos y/o 2,2-dihidroxi-alkuil-1,3-propanodiolos. Por ejemplo, los disolventes preferentes son 2-propilheptanol y/o más adecuadamente 2-etilhexanol, que presenta altos coeficientes de distribución, baja solubilidad en agua, estabilidad hidrolítica, un punto de inflamación de 77 °C, lo que quiere decir que se puede evitar la clasificación de zona explosiva, baja toxicidad y bajo impacto ambiental.

45 El procedimiento, de acuerdo con la presente invención, para la extracción en un procedimiento para la producción de un 2-alkuil-1,3-propanodiol, 2,2-dialquil-1,3-propanodiol, 2-alkuil-2-hidroxi-alkuil-1,3-propanodiol o 2,2-dihidroxi-alkuil-1,3-propanodiol, tal como 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol,

trimetiletano, trimetilopropano, trimetilobutano o pentaeritritol, comprende los pasos de

- 5 i) alimentar un líquido madre, obtenido en un procedimiento para la producción de un 2-alkuil-1,3-propanodiol, un 2,2-dialquil-1,3-propanodiol, un 2-alkuil-2-hidroalquil-1,3-propanodiol o un 2,2-dihidroalquil-1,3-propanodiol, en un flujo másico controlado en una primera unidad de extracción,
- 10 ii) extraer dicho líquido madre en dicha primera unidad de extracción en al menos un disolvente de alto punto de ebullición eficaz en la extracción de subproductos orgánicos y que está presente en una cantidad de más de 0,2 veces dicho flujo másico de líquido madre,
- 15 iii) obtener un refinado y un extracto que comprende dicho disolvente y subproductos orgánicos,
- iv) reciclar dicho refinado a dicho procedimiento,
- v) alimentar en un flujo másico controlado el extracto obtenido en una segunda unidad de extracción,
- 20 vi) extraer dicho extracto en agua que está presente en una cantidad de 1/10 a 1 vez dicho flujo másico de extracto,
- vii) obtener una fase acuosa que comprende dichos subproductos orgánicos y una fase de disolvente, y
- viii) reciclar dicho disolvente al paso (ii), y opcionalmente
- 25 ix) evaporar dicha agua, produciendo subproductos orgánicos secos.

30 Dicho flujo másico controlado se obtiene en modos de realización especialmente preferentes de la presente invención permitiendo que dicho líquido madre y/o dicho extracto se alimenten a través de un depósito de compensación o similar y dicho refinado se recicla preferentemente a dicho procedimiento a través de un depósito de compensación o similar. El uso de depósitos de compensación permite el control eficiente del flujo másico a través de mediciones de flujo.

35 Los factores importantes en la extracción son la cantidad de disolvente usado y la eficiencia de la unidad de extracción. Como se divulga anteriormente, la cantidad de disolvente debe ser más de 0,2 veces el flujo másico de la alimentación de líquido madre, pero es más óptima una cantidad de disolvente de 1 a 4 veces el flujo másico de dicha alimentación. La eficiencia de la unidad de extracción depende de cuántas etapas teóricas comprenda. La temperatura de la alimentación de líquido madre está más adecuadamente en el intervalo de 20-100 °C, dependiendo del disolvente usado.

40 Los extractores de columna son muy adecuados, sin embargo, es posible usar la mayoría de tipos de extractores, tales como un mezclador-sedimentador, de tipo Karr, de tipo Scheibel, de tipo Kühni, columna de relleno con diferentes tipos de rellenos estructurados o aleatorios y similares. Se pueden reducir o eliminar las sales extraídas por el disolvente mediante una sección de lavado incluida como parte de la primera unidad de extracción o como una unidad separada. Después de la primera extracción, el refinado se recicla al procedimiento, opcionalmente a través de un depósito de compensación o similar.

45 La recuperación de disolvente se realiza como se divulga en los pasos (v) hasta (viii) anteriormente. El extracto que comprende disolvente y subproductos orgánicos se reextrae en la segunda unidad de extracción con una pequeña cantidad de agua, aproximadamente 1/10 a 1 vez el flujo másico del extracto. El agua extrae los componentes orgánicos y el disolvente se recicla a la primera unidad de extracción. La característica más singular aquí es el uso de un disolvente de alto punto de ebullición en combinación con la reextracción en lugar de un disolvente de bajo punto de ebullición y evaporación. El uso de reextracción en lugar de evaporación da como resultado ahorros sustanciales de energía. Se puede evaporar opcionalmente el agua, produciendo de esta manera subproductos orgánicos secos.

55 En modos de realización de la presente invención dichos subproductos orgánicos incluyen al menos un formal lineal o cíclico de dicho 2-alkuil-1,3-propanodiol, 2,2-dialquil-1,3-propanodiol, 2-alkuil-2-hidroalquil-1,3-propanodiol o 2,2-dihidroalquil-1,3-propanodiol y/o al menos una sal organometálica, tal como formiato de potasio, sodio y/o calcio.

60 Sin elaboración adicional, se cree que un experto en la técnica, usando la descripción precedente, puede utilizar la presente invención hasta su extensión más completa. Por lo tanto, los siguientes modos de realización específicos preferentes se deben interpretar como meramente ilustrativos y no limitativos del resto de la divulgación en modo alguno. En los siguientes ejemplos 1-3, se ilustran modos de realización y pasos del procedimiento de acuerdo con la presente invención.

65 **Ejemplo 1**

Se extrajo un líquido madre producido en un procedimiento para la producción de pentaeritritol con 2-etilhexanol usando un mezclador-sedimentador de sobremesa (unidad de mezclador-sedimentador MSU 0.5, Metalextraktion AB, Suecia). El mezclador-sedimentador consistió en bloques que se pudieron acoplar, permitiendo la construcción de una serie de mezcladores-sedimentadores con número variable de etapas. Cada etapa incluyó una transferencia de flujo de disolvente más pesado y más ligero incorporada. El equipo usado en este experimento consistió en cuatro etapas. El volumen de mezclador activo fue 0,12 litros y el volumen de sedimentador fue 0,48 litros, dando como resultado un volumen total de 0,6 litros en cada etapa.

El mezclador-sedimentador se ejecutó de una manera a contracorriente. Las dos fases se bombearon en lados opuestos del mezclador-sedimentador usando bombas de tubo flexible. La fase más pesada entró en la cámara de mezcla a través de una entrada de unión de conductos y se mezcló con la fase más ligera del siguiente paso que entró por gravedad a través de una entrada de unión de conductos en la parte superior de la cámara. Se mezclaron las dos fases y tuvo lugar el reparto del soluto entre los disolventes en la dispersión formada. La dispersión de la cámara de mezcla entró en el compartimento de sedimentación a través de un puerto situado de manera central. Después de la sedimentación por gravedad, el disolvente más ligero abandonó el compartimento de sedimentación a través de un canal para flujo por gravedad directo a una cámara de mezcla adyacente, o fluyó fuera del mezclador-sedimentador. El disolvente más pesado fluyó en un deflector fijo en la cavidad de salida donde se sacó el disolvente más pesado a través de un orificio en un tornillo de poste extensible. El volumen total de disolvente más pesado fluyó a través del canal de salida en una cámara de mezcla adyacente o fuera del mezclador-sedimentador. Puesto que dominaba la velocidad de flujo del disolvente más ligero, la fase más pesada se dispersó en la fase más ligera continua. La bomba de disolvente se calibró a un flujo de 89 g/min y la bomba de solución se calibró a un flujo de 60 g/min, lo que dio lugar a un tiempo de residencia de 15 min y una proporción de fase de disolvente con respecto a la solución de 2:1. Después de aproximadamente 75 min, se tomaron muestras de ambas fases en los cuatro sedimentadores y se analizaron, mostrando que el formal cíclico de pentaeritritol se separó de pentaeritritol mediante extracción con 2-etilhexanol. El extracto comprendió un 0,03 % en peso de pentaeritritol y un 0,23 % en peso del formal cíclico de pentaeritritol.

Ejemplo 2

Se extrajo un líquido madre obtenido en un procedimiento para la producción de trimetiloletano en 2-etilhexanol usando una columna de extracción agitada (Kühni ECR60/70G) con un diámetro interior de 60 mm. El número de compartimentos agitados fue 70 con una altura de 2450 mm y el área abierta libre de las placas de reparto fue un 30%. El punto de alimentación de 2-etilhexanol estaba en la parte inferior de la columna y el punto de alimentación de dicho líquido madre estaba en la parte superior de la columna, se realizaron 4 ensayos. La temperatura de extracción fue 75-90 °C. La columna de doble camisa se calentó con vapor para mantener la temperatura. El líquido madre comprendió en peso un 35,9 % de trimetiloletano (TME), un 35,9 % de formiato de potasio (KFA) y un 23,9 % de agua.

	Temperatura	TME en extracto % (p/p)	KFa en extracto % (p/p)
Ensayo 1	87	0,07	0,17
Ensayo 2	74	0,50	0,05
Ensayo 3	75	0,32	0,02
Ensayo 4	74	0,05	0,19

Ejemplo 3

Se reextrajo en agua el extracto, el disolvente que comprende subproductos orgánicos, obtenido en el ejemplo 1 usando el mismo mezclador-sedimentador de sobremesa de cuatro etapas que en el ejemplo 1. El flujo del agua se ajustó a 20 g/min y el flujo del extracto a 80 g/min. Se usó un total de 4350 g de la solución de 2-etilhexanol y 1130 g de agua en la reextracción. Se cicló dos veces el extracto y el agua a través del mezclador-sedimentador, produciendo un tiempo de ejecución total de aproximadamente tres horas. Se tomaron muestras de ambas fases en todas las etapas después de aproximadamente dos horas y media y se analizaron, mostrando que la fase acuosa obtenida comprendía dichos subproductos orgánicos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la extracción en un procedimiento para la producción de un 2-alkuil-1,3-propanodiol, un 2,2-dialquil-1,3-propanodiol, un 2-alkuil-2-hidroalquil-1,3-propanodiol o un 2,2-dihidroalquil-1,3-propanodiol caracterizado por que dicho procedimiento comprende los pasos de:
- 5
- i) alimentar un líquido madre, obtenido en un procedimiento para la producción de un 2-alkuil-1,3-propanodiol, 2,2-dialquil-1,3-propanodiol, 2-alkuil-2-hidroalquil-1,3-propanodiol y/o 2,2-dihidroalquil-1,3-propanodiol, en un flujo másico controlado en una primera unidad de extracción;
- 10
- ii) extraer dicho líquido madre en dicha primera unidad de extracción en al menos un disolvente de alto punto de ebullición, en el que el al menos un disolvente de alto punto de ebullición es éter diisopropílico, 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, acetato de etilo, octanol, acetato de butilo, acetato de isopropilo, metiletilcetona y/o metilisobutilcetona y está presente en una cantidad de más de 0,2 veces dicho flujo másico de líquido madre;
- 15
- iii) obtener un refinado y un extracto que comprende dicho disolvente y subproductos orgánicos;
- iv) reciclar dicho refinado a dicho procedimiento;
- 20
- v) alimentar en un flujo másico controlado el extracto obtenido en una segunda unidad de extracción;
- vi) extraer dicho extracto en agua que está presente en una cantidad de 1/10 a 1 vez dicho flujo másico de extracto;
- 25
- vii) obtener una fase acuosa que comprende dichos subproductos orgánicos y una fase de disolvente; y
- viii) reciclar dicha fase de disolvente al paso (ii), y opcionalmente
- 30
- ix) evaporar dicha agua, produciendo subproductos orgánicos secos.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que dicho líquido madre y/o dicho extracto se alimenta a través de un depósito de compensación.
- 35
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que dicho refinado se recicla a dicho procedimiento a través de un depósito de compensación.
4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por que dicho disolvente está presente en una cantidad de 1-4 veces dicho flujo másico de líquido madre.
- 40
5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por que dicho líquido madre se alimenta a una temperatura de 20-100 °C.
6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por que dicho 2-alkuil-1,3-propanodiol, 2,2-dialquil-1,3-propanodiol, 2-alkuil-2-hidroalquil-1,3-propanodiol o 2,2-dihidroalquil-1,3-propanodiol es 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, trimetiletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano o pentaeritritol.
- 45
7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado por que dichos subproductos orgánicos incluyen al menos un formal lineal o cíclico de un 2-alkuil-1,3-propanodiol, un 2,2-dialquil-1,3-propanodiol, un 2-alkuil-2-hidroalquil-1,3-propanodiol o un 2,2-dihidroalquil-1,3-propanodiol.
- 50
8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por que dichos subproductos orgánicos incluyen sales organometálicas, tales como formiato de potasio, sodio y/o calcio.
- 55
9. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado por que se incluye una sección de lavado como parte de la primera unidad de extracción o como una unidad separada.