

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 938 783**

51 Int. Cl.:

C07C 29/48 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

B01J 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2020** **E 20202956 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2022** **EP 3988524**

54 Título: **Un método para la preparación de 1,2-propanodiol**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.04.2023

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

WIEDERHOLD, HOLGER;
BOLZ, DAVID;
THIELE, GEORG FRIEDRICH,;
JAEGER, BERND;
KÖHLE, HANS-JÜRGEN;
IMM, SEBASTIAN y
LAZAR, MARINA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 938 783 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

Un método para la preparación de 1,2-propanodiol

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para la preparación de 1,2-propanodiol haciendo reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno.

Antecedentes de la invención

10 En un proceso bien establecido usado en la industria, se prepara 1,2-propanodiol haciendo reaccionar óxido de propeno con agua. El óxido de propeno se puede preparar industrialmente usando el proceso HPPO que comprende la reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de zeolita de titanio y un disolvente orgánico. El óxido de propeno se aísla entonces y se purifica antes de la etapa de hacerlo reaccionar con agua para producir 1,2-propanodiol.

15 El documento de patente WO 2017/089075 desvela un método de producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno y peróxido de hidrógeno que comprende: a) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de una mezcla de catalizador que comprende un catalizador de transferencia de fase y un heteropolitungstato, en donde la reacción se lleva a cabo en una mezcla líquida que comprende una fase acuosa con un pH máximo de 6 y una fase orgánica, b) dividir la mezcla bifásica de la etapa a) en una fase acuosa y una fase orgánica que contiene óxido de propileno, c) devolver el óxido de propileno contenido en la fase orgánica separada a la reacción de la etapa a) y d) separar el 1,2-propanodiol de la fase acuosa separada en la etapa b).

20 En el proceso del documento de patente WO 2017/089075, los tungstatos contenidos en la fase acuosa de la mezcla de reacción terminarán en el producto de cola residual obtenido de la recuperación destilativa de 1,2-propanodiol a partir de la fase acuosa y o se perderán con este producto de cola o tendrán que ser recuperados de este producto de cola.

Sumario de la invención

25 Los inventores de la presente invención han descubierto ahora que la extracción de la fase acuosa resultante de la reacción de oxidación del propeno con una disolución de extrayente que comprende el catalizador de transferencia de fase y el disolvente usado en la reacción de oxidación y la recirculación de todo o una parte de la fase del extracto a la reacción de oxidación pueden reducir considerablemente las pérdidas de tungstato con la fase acuosa de la mezcla de la reacción de oxidación de propeno sin necesidad de recuperar el tungstato de los productos de cola de una destilación usada para la recuperación de 1,2-propanodiol.

30 Por lo tanto, el objeto de la invención es un método para la preparación de 1,2-propanodiol que comprende:

35 a) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de una mezcla de catalizador que comprende un catalizador de transferencia de fase y un heteropolitungstato en una mezcla de reacción líquida que comprende una fase acuosa con un pH aparente máximo de 6 y una fase orgánica que comprende un disolvente (D) que tiene una solubilidad en agua a 20 °C inferior a 500 mg/kg; en donde el término "pH aparente" se refiere a un valor determinado por medición con un electrodo de vidrio empleando un pH-metro comercial calibrado con disolución acuosa de tampón de pH conocido para medir disoluciones acuosas diluidas;

b) separar la mezcla de reacción líquida de la etapa a) en una fase acuosa (P_a) que comprende 1,2-propanodiol y una fase orgánica (P_o);

c) recircular al menos una parte de la fase orgánica (P_o) separada a la etapa de reacción a);

40 d) extraer la fase acuosa (P_a) separada con una disolución de extrayente que comprende el mismo catalizador de transferencia de fase y el mismo disolvente (D) que se usa en la etapa a) para proporcionar una fase acuosa extraída (P_{ae}) y una fase de extracto (P_e) que comprende una sal del catalizador de transferencia de fase y un heteropolitungstato o tungstato;

e) recircular al menos una parte de la fase de extracto (P_e) a la etapa a); y

45 f) recuperar el 1,2-propanodiol de la fase acuosa extraída (P_{ae}).

Un objeto adicional de la invención es una instalación para preparar 1,2-propanodiol, que comprende:

a) un reactor de bucle refrigerado que comprende una entrada para peróxido de hidrógeno, una entrada para propeno, una salida para la mezcla de reacción, y al menos una entrada para la corriente de recirculación;

- b) un separador de fases que comprende una entrada, una primera salida para la fase acuosa separada y una segunda salida para la fase orgánica separada, estando la entrada conectada por un conducto con la salida del reactor de bucle para recibir la mezcla de reacción;
- 5 c) una unidad de nanofiltración en membrana que tiene una entrada, una primera salida para el concentrado y una segunda salida para el permeado, estando la entrada conectada por un conducto con la segunda salida del separador de fases para recibir toda o una parte de la fase orgánica separada y estando la primera salida conectada por un conducto con una entrada para la corriente de recirculación del reactor de bucle;
- 10 d) una unidad de extracción, que tiene una entrada de alimentación conectada por un conducto con la primera salida del separador de fases para recibir la fase acuosa separada, una entrada de extrayente conectada por un conducto con la segunda salida de la unidad de nanofiltración en membrana para recibir el permeado, una salida de extracto y una salida de refinado;
- e) un primer conducto de recirculación que conecta la salida de extracto de la unidad de extracción con la entrada de la unidad de nanofiltración en membrana y/o una entrada para la corriente de recirculación del reactor de bucle;
- 15 f) opcionalmente un segundo conducto de recirculación que conecta la segunda salida del separador de fases con una entrada del reactor de bucle para recibir la fracción de la fase orgánica separada que no pasa a la unidad de nanofiltración en membrana como corriente de recirculación; y
- 20 g) una unidad de separación, que tiene una entrada conectada con la salida de refinado de la unidad de extracción, una salida para agua separada, una salida para 1,2-propanodiol separado y una salida para subproductos.

Breve descripción de dibujos

La figura muestra una realización de una instalación de la invención con una columna de extracción en contracorriente en la unidad de extracción, una unidad de hidrogenación y dos columnas de destilación en la unidad de separación, y una unidad de reactivación de catalizador adicional.

25 Descripción detallada de la invención

En el método de la presente invención, se hace reaccionar propeno en una etapa a) con peróxido de hidrógeno en presencia de una mezcla de catalizador que comprende un catalizador de transferencia de fase y un heteropolitungstato. Esta reacción se lleva a cabo en una mezcla de reacción líquida que comprende una fase acuosa con un pH aparente máximo de 6 y una fase orgánica que comprende un disolvente (D) que tiene una solubilidad en agua a 20 °C inferior a 500 mg/kg.

Se puede usar propeno en forma pura o en una mezcla con propano, en donde la proporción de propano puede ser de hasta el 20 % en moles. La proporción de propano en el propeno usado es preferentemente inferior al 5 % en moles. El propeno se emplea preferentemente en un exceso molar con respecto al peróxido de hidrógeno, preferentemente en una relación molar entre propeno y peróxido de hidrógeno de desde 1,1:1 hasta 10:1.

35 El peróxido de hidrógeno se usa preferentemente en forma de una disolución acuosa, preferentemente con un contenido de peróxido de hidrógeno del 10 al 80 % en peso, particularmente preferentemente 30 al 70 % en peso. Se puede usar cualquier grado comercialmente disponible de disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno. También se puede usar un producto en bruto de peróxido de hidrógeno obtenido en la etapa de extracción del proceso de antraquinona para producir peróxido de hidrógeno.

40 La mezcla de catalizador usada en la etapa a) comprende un heteropolitungstato. El heteroátomo es preferentemente fósforo o arsénico y es particularmente preferentemente fósforo, es decir, el heteropolitungstato es particularmente preferentemente un politungstosfosfato. Los heteropolitungstatos son bien conocidos por un experto en la técnica. Los politungstosfosfatos preferidos tienen una relación molar entre fósforo y tungsteno en el intervalo de desde 1:2 hasta 1:12. El politungstosfosfato se genera preferentemente *in situ* combinando ácido fosfórico y tungstato de sodio, que se puede llevar a cabo en la propia mezcla de reacción líquida o antes de añadir el politungstosfosfato a la mezcla de reacción líquida. El ácido fosfórico y el tungstato de sodio se emplean preferentemente en una relación molar entre fósforo y tungsteno en el intervalo de desde 1:2 hasta 10:1, preferentemente desde 4:1 hasta 8:1. El heteropolitungstato reacciona con peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción líquida para formar peroxotungstatos y peroxotungstosfosfatos, por ejemplo $\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4^{3-}$ y $\text{HPO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2^{2-}$, así como formas parcialmente protonadas de los mismos, que son supuestamente las especies catalíticamente activas para oxidar el propeno.

La mezcla de catalizador usada en la etapa a) también comprende un catalizador de transferencia de fase. El catalizador de transferencia de fase comprende un catión o un compuesto que forma un catión en la fase acuosa, por el cual el catión puede formar una sal con un peroxotungstato o heteropoliperoxotungstato, cuya sal es soluble en la fase orgánica de la mezcla de reacción líquida. El catalizador de transferencia de fase comprende preferentemente un

cación individualmente cargado o un compuesto que forma un catión individualmente cargado en la fase acuosa. Como catalizador de transferencia de fase son adecuados aminas terciarias, sales de amonio terciario y cuaternario, y sales de fosfonio cuaternario. Los contraiones adecuados para las sales de amonio terciario y cuaternario son los aniones cloruro, bromuro, nitrato, sulfato, hidrógeno fosfato, dihidrógeno fosfato, metil sulfonato, metil sulfato y etil sulfato. El

- 5 catalizador de transferencia de fase se usa preferentemente en una cantidad que da como resultado una relación molar en la mezcla líquida entre catalizador de transferencia de fase y tungsteno en el intervalo de desde 0,2:1 hasta 3:1 y particularmente preferentemente de desde 0,4:1 hasta 1:1, donde la relación molar se refiere a los cationes o compuestos que forman cationes en el catalizador de transferencia de fase empleado y a la cantidad de tungsteno empleada.
- 10 En una realización preferida, el catalizador de transferencia de fase es una amina terciaria o una sal de amonio terciario o cuaternario que comprende en total al menos 12 átomos de carbono, preferentemente desde 12 hasta 60 átomos de carbono. Se prefieren sales de tetraalquilamonio. Aminas terciarias adecuadas son, por ejemplo, dodecildimetilamina, hexadecildimetilamina, octadecildimetilamina, tributilamina y trioctilamina. Sales de amonio terciario adecuadas son los productos de protonación de estas aminas terciarias. Sales de amonio cuaternario
- 15 adecuadas son, por ejemplo, sales de dodeciltrimetilamonio, sales de hexadeciltrimetilamonio, sales de octadeciltrimetilamonio, sales de metiltributilamonio y sales de metiltrioctilamonio. Más preferentemente, el catalizador de transferencia de fase comprende un ion amonio terciario o cuaternario que tiene la estructura $R^1R^2R^3NR^{4+}$, en donde R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno de grupos alquilo que tienen desde 8 hasta 10 átomos de carbono y R^4 es hidrógeno o metilo. Lo más preferentemente, el catalizador de transferencia de fase
- 20 comprende metilsulfato de metiltri(octil/decil)amonio (CAS N.º 2387913-24-6).

En otra realización preferida, el catalizador de transferencia de fase comprende al menos una sal que tiene un ion amonio terciario o cuaternario de la estructura $R^1R^2R^3R^4N^+$, donde R^1 es un grupo $Y-O(C=O)R^5$, siendo Y CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$ o $CH_2CH(CH_3)$ y siendo R^5 un grupo alquilo o grupo alqueno que tiene 11 a 21 átomos de carbono,

R^2 es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, y

- 25 R^3 y R^4 son cada uno independientemente R^1 , un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono o $Y-OH$.

Se prefieren sales de amonio cuaternario con metilsulfato como contraión, donde R^2 es un grupo metilo y R^5 es un grupo alquilo o grupo alqueno lineal. Particularmente se prefieren las sales $(CH_3)_3N^+CH_2CH_2O(C=O)R^5CH_3OSO_3^-$, $(CH_3)_2N^+(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2O(C=O)R^5)CH_3OSO_3^-$, $(CH_3)_2N^+(CH_2CH_2O(C=O)R^5)_2CH_3OSO_3^-$, $CH_3N^+(CH_2CH_2OH)_2(CH_2CH_2O(C=O)R^5)CH_3OSO_3^-$, $CH_3N^+(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2O(C=O)R^5)_2CH_3OSO_3^-$, $CH_3N^+(CH_2CH_2O(C=O)R^5)_3CH_3OSO_3^-$, $(CH_3)_3N^+CH_2CH(CH_3)O(C=O)R^5CH_3OSO_3^-$, $(CH_3)_2N^+(CH_2CH(CH_3)OH)(CH_2CH(CH_3)O(C=O)R^5)CH_3OSO_3^-$ y $(CH_3)_2N^+(CH_2CH(CH_3)O(C=O)R^5)_2CH_3OSO_3^-$, en las que R^5 es en cada caso un grupo alquilo o grupo alqueno lineal que tiene 11 a 21 átomos de carbono. La más preferida es la sal $(CH_3)_2N^+(CH_2CH(CH_3)O(C=O)R^5)_2CH_3OSO_3^-$ en la que R^5 es un grupo alquilo o grupo alqueno que tiene 11 a 17 átomos de carbono. Los catalizadores de transferencia de fase de esta realización se pueden

30 preparar por esterificación de etanolamina, isopropanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, trietanolamina o triisopropanolamina con un ácido graso y posterior cuaternización con sulfato de dimetilo. Estos catalizadores de transferencia de fase tienen la ventaja de que son fácilmente biodegradables, a diferencia de las sales de tetraalquilamonio, y se pueden introducir en una planta de tratamiento biológico sin pretratamiento adicional. Las sales con metilsulfato como anión también son menos corrosivas que los haluros de tetraalquilamonio.

- 40 La reacción de la etapa a) se lleva a cabo en una mezcla de reacción líquida que comprende dos fases líquidas, una fase acuosa con un pH aparente máximo de 6 y una fase orgánica que comprende un disolvente (D) que tiene una solubilidad en agua a 20 °C inferior a 500 mg/kg. El término "pH aparente" aquí se refiere a un valor determinado por medición con un electrodo de vidrio empleando un pH-metro comercial calibrado con disoluciones acuosas de tampón de pH conocido para medir disoluciones acuosas diluidas. Este pH aparente se diferencia del pH teórico, es decir, el
- 45 logaritmo negativo de la actividad del ion hidrógeno, por un valor constante debido a que el potencial normal del electrodo de vidrio en la fase acuosa de la mezcla de reacción, que comprende peróxido de hidrógeno y glicoles, es diferente del potencial normal en agua pura. El pH aparente de la fase acuosa se mantiene preferentemente en el intervalo desde 1,0 hasta 3,5, particularmente preferentemente en el intervalo desde 2,0 hasta 3,0. El pH aparente se puede mantener en este intervalo mediante la adición de ácido, preferentemente ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o
- 50 mediante la adición de base, preferentemente disolución acuosa de hidróxido sódico. El ajuste del pH aparente en el intervalo preferido proporciona alta selectividad para el 1,2-propanodiol y previene el enriquecimiento de óxido de propeno en la fase acuosa, que simplifica la posterior separación de propilenglicoles de la fase acuosa.

- En la etapa de reacción a), la relación ponderal entre el peróxido de hidrógeno y el agua alimentada a la etapa a) se ajusta preferentemente mientras se mantiene un exceso molar de propeno con respecto al peróxido de hidrógeno
- 55 alimentado a la etapa a). La relación ponderal entre peróxido de hidrógeno y agua varía preferentemente dentro del intervalo de desde 0,05 hasta 1,5, más preferentemente desde 0,10 hasta 0,7 y lo más preferentemente desde 0,15 hasta 0,45. La relación molar entre propeno y peróxido de hidrógeno alimentado a la etapa a) es preferentemente desde 1,1:1 hasta 10:1, más preferentemente desde 1,2:1 hasta 4:1.

La reacción se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo de desde 50 hasta 110 °C, más preferentemente 60 a 100 °C y particularmente preferentemente 70 a 90 °C. La presión de reacción es preferentemente superior a la presión de vapor del propeno a la temperatura de reacción para garantizar que la mayor parte del propeno esté presente en la fase orgánica líquida de la mezcla líquida.

- 5 La reacción de la etapa a) se lleva a cabo en una mezcla de reacción líquida con una fase orgánica que comprende un disolvente (D) que tiene una solubilidad en agua inferior a 500 mg/kg a 20 °C, preferentemente inferior a 250 mg/kg a 20 °C. El disolvente tiene preferentemente un punto de ebullición superior a 100 °C, preferentemente superior a 120 °C. Como disolventes son adecuados alcoholes que tienen uno o más grupos hidroxilo, éteres, ésteres, cetonas e hidrocarburos aromáticos alquilados. El disolvente mejora la extracción de una sal formada del heteropolitungstato y el catalizador de transferencia de fase en la fase orgánica presente en la etapa a). Preferentemente, la cantidad de disolvente (D) se selecciona para proporcionar una proporción de disolvente (D) en la fase orgánica durante la reacción en el intervalo de desde el 10 hasta el 90 % en peso.

- 15 El disolvente comprende preferentemente al menos un hidrocarburo aromático alquilado que tiene 7 a 12 átomos de carbono. Hidrocarburos aromáticos alquilados adecuados son, por ejemplo, tolueno, 1,2-dimetilbenceno (o-xileno), 1,3-dimetilbenceno (m-xileno), 1,4-dimetilbenceno (p-xileno), etilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno), 1-etil-2-metilbenceno, 1-etil-3-metilbenceno y 1-etil-4-metilbenceno y n-propilbenceno. Preferentemente, como disolvente se usan mezclas de hidrocarburo que comprenden más del 50 % en peso, particularmente preferentemente más del 80 % en peso, de hidrocarburos aromáticos alquilados que tienen 7 a 12 átomos de carbono. El uso de estos disolventes permite la extracción de la mayoría de los peroxotungstatos en la fase orgánica de la mezcla de reacción y su recirculación a la etapa a) con la fase orgánica de la mezcla de reacción. El catalizador de transferencia de fase, la relación molar entre el catalizador de transferencia de fase y el heteropolitungstato, la relación molar entre el heteroátomo del heteropolitungstato y el tungsteno, la relación molar entre el propeno y el peróxido de hidrógeno y la cantidad de disolvente se seleccionan entonces preferentemente para transferir a la fase orgánica la mayor cantidad posible del tungsteno presente en la mezcla de reacción líquida.

- 25 El catalizador de transferencia de fase, el heteropolitungstato y el disolvente (D) se pueden añadir en la etapa a) del método de la presente invención por separado o en forma de mezclas que contienen dos o los tres de estos componentes. Preferentemente, el catalizador de transferencia de fase y el heteropolitungstato se añaden disueltos en una fase orgánica que comprende el disolvente (D).

- 30 La reacción de la etapa a) se puede llevar a cabo en lotes o continuamente, siendo preferida una reacción continua. La concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa se mantiene preferentemente en el intervalo del 0,1 al 5 % en peso, particularmente preferentemente del 0,5 al 3 % en peso. La concentración de peróxido de hidrógeno se puede ajustar en este intervalo por selección apropiada de la temperatura de reacción, la relación molar entre propeno y peróxido de hidrógeno y el tiempo de residencia de la mezcla líquida en el reactor en el que tiene lugar la reacción. El tiempo de residencia de la mezcla de reacción se ajusta preferentemente para mantener una conversión de peróxido de hidrógeno en el intervalo de desde el 80 hasta el 99 %.

- 40 Durante la reacción, la mezcla líquida se mezcla preferentemente para generar una gran interfase de fases entre la fase acuosa y la fase orgánica. Para este fin, la reacción se lleva a cabo preferentemente continuamente en un reactor de bucle que tiene componentes internos fijos en una sección tubular y la mezcla líquida se pasa a través del reactor de bucle a un caudal que genera un flujo turbulento en los componentes internos. Se pueden usar tabiques deflectores, elementos de mezcla estática, rellenos estructurados o rellenos al azar como componentes internos para este fin. En combinación con estos componentes internos o como alternativa, se pueden usar intercambiadores de calor, tales como intercambiadores de calor de placas o intercambiadores de calor de haces de tubos, en los que el flujo turbulento se genera, por ejemplo, entre las placas de un intercambiador de calor de placas o en los tubos de un intercambiador de calor de haces de tubos.

- 45 Preferentemente, se retira toda o una parte del calor de reacción generado en la etapa a) mientras que la reacción avanza, preferentemente por refrigeración de la mezcla de reacción en un intercambiador de calor. Más preferentemente, la reacción se lleva a cabo continuamente en un reactor de bucle que comprende un intercambiador de calor dentro del bucle del reactor para refrigerar la mezcla de reacción.

- 50 En la etapa b) del método de la presente invención, la mezcla de reacción líquida proporcionada por la etapa a) se separa en una fase acuosa (P_a) que comprende 1,2-propanodiol y una fase orgánica (P_o). La separación de la mezcla bifásica de reacción proporcionada por la etapa a) se lleva a cabo preferentemente en un recipiente sedimentador. La mezcla bifásica de reacción se pasa preferentemente a través de un elemento separador coalescente que comprende un relleno estructurado o un relleno al azar con una superficie humedecida por la fase dispersa de la mezcla bifásica para lograr una separación más completa.

- 55 La fase acuosa (P_a) normalmente comprende agua, peróxido de hidrógeno sin reaccionar y el producto de reacción 1,2-propanodiol. La fase acuosa también contiene normalmente dipropilenglicol y tripropilenglicol, así como subproductos de reacción, tales como 1-hidroperoxi-2-propanol y 2-hidroperoxi-1-propanol formados haciendo reaccionar el óxido de propeno con peróxido de hidrógeno, y ácido fórmico, ácido acético e hidroxiacetona formados por la oxidación adicional del 1,2-propanodiol. La fase acuosa también puede comprender normalmente ácido fosfórico

y sales de sodio de ácido fosfórico si en la etapa a) se usa un politungstosfosfato generado *in situ* combinando ácido fosfórico y tungstato de sodio. La fase orgánica (P_o) comprende el disolvente (D), así como propeno sin reaccionar y óxido de propeno que se forma como producto intermedio cuando el propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno y no se ha hidrolizado a 1,2-propanodiol. La fase orgánica (P_o) también comprende normalmente una o más sales formadas del heteropolitungstato y el catión del catalizador de transferencia de fase. La fase orgánica P_o también comprenderá propano, si el material de partida de propeno contiene propano.

En la etapa c) del método de la presente invención, al menos una parte de la fase orgánica (P_o) separada se recircula a la etapa de reacción a). Así, el óxido de propeno presente en la fase orgánica (P_o) se recircula a la etapa a) para lograr una conversión completa del propeno en 1,2-propanodiol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Preferentemente, el heteropolitungstato presente en la fase orgánica (P_o) se recircula a la etapa a), y se prefiere particularmente a recircular sustancialmente toda la mezcla de catalizador que está presente en la fase orgánica en la etapa a).

En una realización preferida, la etapa c) comprende una etapa de poner en contacto una parte o toda la fase orgánica (P_o) separada con una disolución de reactivación acuosa que comprende peróxido de hidrógeno y ácido fosfórico a una temperatura de desde 5 hasta 40 °C. En esta etapa de reactivación del catalizador, se emplea preferentemente ácido fosfórico en una relación molar entre fósforo y tungsteno contenido en la fase orgánica (P_o) en el intervalo de desde 1:2 hasta 10:1, preferentemente desde 4:1 hasta 8:1. La fase acuosa de la mezcla líquida formada en la etapa de reactivación del catalizador comprende preferentemente desde el 10 hasta el 40 % en peso, más preferentemente desde el 15 hasta el 38 % en peso y lo más preferido desde el 18 hasta el 35 % en peso de ácido fosfórico. El peróxido de hidrógeno se usa preferentemente en una cantidad que proporciona al menos 2 moles de peróxido de hidrógeno por mol de tungsteno, preferentemente desde 2 hasta 10 moles de peróxido de hidrógeno por mol de tungsteno. Se cree que la relación molar preferida entre fósforo y tungsteno y peróxido de hidrógeno y tungsteno y la concentración preferida de ácido fosfórico en la fase acuosa convierten la mayoría del tungstato en peroxotungstosfosfatos de la fórmula $PO_4[WO(O_2)_2]_4^{3-}$ y $HPO_4[WO(O_2)_2]_2^{2-}$, así como formas parcialmente protonadas de los mismos, que son supuestamente las especies catalíticamente más activas para oxidar el propeno. La temperatura de desde 5 hasta 40 °C usada en la etapa de reactivación del catalizador previene la descomposición y la formación de oxígeno molecular de estas especies antes de que pasen a la etapa de reacción a). Preferentemente, la etapa de reactivación del catalizador se realiza a una temperatura de desde 10 hasta 35 °C, más preferentemente 15 a 30 °C. El tiempo de reacción en la etapa de reactivación del catalizador es normalmente desde 1 hasta 200 min, preferentemente 1 a 20 min y más preferentemente 2 a 10 min, siendo preferidos tiempos de reacción inferiores a 20 min en el extremo superior del intervalo de temperatura de desde 5 hasta 40 °C si la fase orgánica (P_o) comprende propeno. Entonces solo se oxidará una pequeña parte del propeno presente en la mezcla líquida de la etapa de reactivación del catalizador, la etapa de reactivación del catalizador se puede llevar a cabo sin refrigeración y esencialmente todos los peroxotungstosfosfatos generados en la etapa de reactivación del catalizador pueden ser pasadas a la etapa a). La fase orgánica resultante de la etapa de reactivación del catalizador se pasa preferentemente a la etapa de reacción a) sin etapas intermedias.

La fase orgánica (P_o) separada de la mezcla de reacción líquida proporcionada por la etapa a) se puede recircular a la etapa a) sin tratamiento adicional. Si el propeno alimentado a la etapa a) contiene propano, se prefiere separar una corriente de propeno sin reaccionar de la fase orgánica en la etapa c) antes de que la fase orgánica se recircule a la etapa a), alimentándose la corriente separada de propeno sin reaccionar que contiene tanto propano como el propeno impuro alimentado a la etapa a). De esta forma, se puede evitar una acumulación de propano en la fase orgánica de la mezcla de reacción de la etapa a) para una reacción continua. La corriente separada de propeno sin reaccionar se puede pasar a un divisor C3 para separar el propeno y el propano y el propeno recuperado se puede recircular a la etapa a).

En la etapa d) del método de la presente invención, la fase acuosa (P_a) separada se extrae con una disolución de extrayente que comprende el mismo catalizador de transferencia de fase y el mismo disolvente (D) que se usa en la etapa a). Esta extracción proporciona una fase acuosa extraída (P_{ae}) y una fase de extracto (P_e) que comprende una sal del catalizador de transferencia de fase y un heteropolitungstato o tungstato. La extracción se puede llevar a cabo en una unidad de extracción que comprende una mezcladora y un sedimentador en serie o en una serie de desde 2 hasta 5 unidades de extracción consecutivas que cada una comprende una mezcladora y un sedimentador en serie. Alternativamente, la extracción se puede llevar a cabo en una columna de extracción. La extracción se lleva a cabo preferentemente con flujo en contracorriente de la fase acuosa (P_a) y disolución de extrayente, preferentemente en una columna de extracción en contracorriente o en una serie de unidades de extracción que cada una comprende una mezcladora y un sedimentador con flujo en contracorriente a lo largo de la serie de unidades de extracción. La disolución de extrayente comprende preferentemente el catalizador de transferencia de fase en una cantidad que proporciona una relación molar entre el catalizador de transferencia de fase contenida en la disolución de extrayente y el tungsteno contenido en la fase acuosa (P_a) en el intervalo de desde 1:1 hasta 100:1. La cantidad de disolución de extrayente y catalizador de transferencia de fase y, si se usa una reacción multietapa, el número de etapas de extracción o etapas teóricas en una columna de extracción, se seleccionan para extraer de desde el 25 hasta el 90 % del tungsteno contenido en la fase acuosa (P_a) en la fase de extracto (P_e). La fracción de tungsteno extraída en la fase de extracto (P_e) se puede aumentar aumentando la relación en volumen entre la disolución de extrayente y la fase acuosa (P_a), aumentando la concentración de catalizador de transferencia de fase en la disolución de extrayente, aumentando el número de etapas de extracción en una extracción en contracorriente, o cualquier combinación de los mismos. La fase acuosa extraída (P_{ae}) puede ser pasada a través de un separador coalescente para coalescer las

gotitas de disolución de extrayente dispersadas en la fase acuosa extraída (P_{ae}). La fase orgánica formada por la coalescencia de estas gotitas se combina preferentemente con la fase de extracto (P_e).

En la etapa e) del método de la presente invención, al menos una parte de la fase de extracto (P_e) obtenida en la etapa d) se recircula a la etapa a). Preferentemente, la fase de extracto (P_e) se combina con toda o una parte de la fase orgánica (P_o) separada en la etapa b) antes de recircularla a la etapa a). Cuando el método de la invención comprende una etapa de reactivación del catalizador como se ha descrito anteriormente, la fase de extracto (P_e) se combina preferentemente con la fase orgánica (P_o) antes de la etapa de reactivación del catalizador.

En la etapa f) del método de la presente invención, se recuperan 1,2-propanodiol y dipropilenglicol de la fase acuosa extraída (P_{ae}) proporcionada en la etapa d). El 1,2-propanodiol y el dipropilenglicol se recuperan preferentemente por una secuencia de etapas de destilación. Preferentemente, se usa una secuencia de etapas de destilación como se describe en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, edición en línea, entrada "Propanodiolos", página 4, DOI 10.1002/14356007.a22_163.pub2 donde un producto de cabeza que comprende agua se separa de un producto de cola que comprende 1,2-propanodiol y dipropilenglicol en una serie de dos a cuatro etapas de destilación integradas por calor, seguido de etapas de destilación a vacío sucesivas que proporcionan 1,2-propanodiol y dipropilenglicol como productos de cabeza y un producto de cola que contiene compuestos orgánicos de mayor punto de ebullición y sales. De este producto de cola se puede recuperar tripropilenglicol como producto de cabeza en una etapa de destilación a vacío adicional. La etapa de extracción d) permite reducir el contenido de tungsteno en la fase acuosa extraída (P_{ae}) hasta un nivel donde ya no sea necesaria una recuperación de tungsteno en la etapa f) o de una corriente de subproductos de la etapa f) para un funcionamiento económico y eficiente de los recursos del proceso.

En una realización preferida, la etapa f) comprende una etapa adicional de someter la fase acuosa extraída (P_{ae}) a un tratamiento de hidrogenación antes recuperar el 1,2-propanodiol. La hidrogenación se lleva a cabo preferentemente usando un catalizador de hidrogenación soportado que comprende uno o más metales del grupo de Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni y Co sobre un soporte, en donde el carbono activo, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 y los silicatos de aluminio se prefieren como materiales de soporte. Se da preferencia a catalizadores de hidrogenación que comprenden rutenio como metal activo. La hidrogenación catalítica se lleva a cabo preferentemente a una presión parcial de hidrógeno de 5 a 50 bares, preferentemente 5 a 35 bares, más preferido 7 a 30 bares, incluso más preferido 8 a 25 bares, y una temperatura de 80 °C a 140 °C, preferentemente 90 °C a 120 °C. El catalizador de hidrogenación se puede usar como una suspensión o como un lecho fijo, siendo preferida una hidrogenación en lecho percolador con un catalizador de lecho fijo. La hidrogenación puede prevenir problemas causados por la descomposición del peróxido de hidrógeno, que no ha reaccionado en la etapa a), en etapas de destilación para recuperar el 1,2-propanodiol y el dipropilenglicol. La hidrogenación también convierte los subproductos 1-hidroperoxi-2-propanol, 2-hidroperoxi-1-propanol y hidroxiacetona formados en la etapa a) en 1,2-propanodiol y así mejora el rendimiento de 1,2-propanodiol.

Las etapas a) a e) del método de la presente invención se llevan a cabo preferentemente continuamente. Las etapas d) y e) para extraer y recircular tungsteno permiten el funcionamiento continuo del método con un consumo reducido de tungsteno, es decir, una necesidad reducida de alimentación de un compuesto de tungsteno a la etapa a) para mantener la actividad del catalizador de la mezcla de catalizador.

En una realización preferida del método de la presente invención, la etapa de recirculación c) comprende una etapa de someter al menos una parte de la fase orgánica (P_o) separada a una nanofiltración que proporciona un concentrado enriquecido en heteropolitungstato y un permeado agotado en heteropolitungstato. El concentrado proporcionado por la nanofiltración se recircula a la etapa de reacción a) y el permeado proporcionado por la nanofiltración se pasa a la etapa d) para proporcionar al menos parte de dicha disolución de extrayente. El término nanofiltración se refiere aquí a una separación impulsada por la presión de una disolución donde una parte del disolvente permea a través de la membrana para dar un permeado y la membrana retiene partículas y moléculas disueltas que tienen un diámetro inferior a 2 nm en la parte de la disolución que no ha permeado la membrana y forma el concentrado, correspondiente a la recomendación de nomenclatura de la IUPAC. Una membrana de nanofiltración se usa para esta nanofiltración que retiene la sal de peroxotungstato o heteroperoxotungstato y el catión del catalizador de transferencia de fase en el concentrado y permite al disolvente (D) pasar a través de la membrana y dentro del permeado. La nanofiltración se realiza preferentemente de forma que la concentración de la sal de peroxotungstato o heteropoliperoxotungstato y el catión del catalizador de transferencia de fase en el concentrado no aumente por encima de la concentración de saturación. Preferentemente, la parte de la fase orgánica (P_o) que se somete a nanofiltración se combina con la fase de extracto (P_e) antes de pasar a la nanofiltración. Esto se puede usar para reducir la concentración de peroxotungstato o heteropoliperoxotungstato en la alimentación de la nanofiltración que permite proporcionar más permeado sin superar el límite de saturación en el lado del concentrado.

Las membranas basadas en los polímeros poliimida, poliéter sulfona, poliamida y polidimetilsiloxano se pueden usar para la nanofiltración. Las membranas de nanofiltración adecuadas están comercialmente disponibles, por ejemplo, de Evonik Membrane Extraction Technology MET con el nombre PuraMem® S600, de GMT Membrantechnik con el nombre ONF-2, de SolSep con las designaciones 010306, 030306, 030705 y 030306F, y de AMS Technologies con el nombre NanoPro™ SX. Preferentemente, para la nanofiltración se usa una membrana de material compuesto conocida de los documentos de patente DE 195 07 584, EP 1 741 481 y WO 2011/067054.

La nanofiltración se lleva a cabo preferentemente como una filtración de flujo cruzado, preferentemente a una temperatura en el intervalo de desde 20 hasta 90°C, particularmente preferentemente desde 40 hasta 80°C. La presión transmembranaria es preferentemente 2 a 5 MPa. La presión sobre el lado del concentrado puede ser hasta 10 MPa. La presión sobre el lado del permeado se ajusta preferentemente para ser suficientemente alta para prevenir la desorción de propeno u oxígeno, que entran en la nanofiltración disueltos en la fase orgánica (P_o), sobre el lado del permeado de la membrana de nanofiltración. Cuando la etapa c) comprende una etapa de nanofiltración, también puede comprender una etapa de desorción de propeno y el oxígeno de la parte de la fase orgánica (P_o) se somete a nanofiltración antes de la etapa de nanofiltración. Dicha desorción antes de la nanofiltración permite la operación de la nanofiltración con una menor presión del lado del permeado. Alternativamente, el propeno y el oxígeno también se pueden desorber del permeado antes de pasar el permeado a la etapa de extracción para prevenir la desorción de propeno y oxígeno gaseoso en la etapa de extracción. En una alternativa adicional, la etapa d) de extracción se puede llevar a cabo a una presión que previene la desorción del propeno y el oxígeno disuelto en el permeado que pasa a la etapa de extracción. Preferentemente, el catalizador de transferencia de fase se añade al permeado de nanofiltración antes de pasar a la etapa de extracción d), preferentemente en una cantidad que proporciona la relación molar entre el catalizador de transferencia de fase contenido en la disolución de extrayente y el tungsteno contenido en la fase acuosa (P_a) especificada más arriba. Preferentemente, el permeado de nanofiltración con catalizador de transferencia de fase añadido se usa como la disolución de extrayente en la etapa de extracción d).

El método de la invención se puede llevar a cabo en la instalación de la invención.

La instalación de la invención comprende un reactor de bucle refrigerado (1) que comprende una entrada (2) para el peróxido de hidrógeno, una entrada (3) para el propeno, una salida (4) para la mezcla de reacción, y al menos una entrada para la corriente de recirculación (5). El reactor de bucle puede comprender cualquier tipo de intercambiador de calor (27) para efectuar la refrigeración y preferentemente comprende un intercambiador de calor de placas o un intercambiador de calor de haz de tubos que está configurado preferentemente para la mezcla de reacción que pasa a través de los tubos. El reactor de bucle comprende normalmente además una bomba de circulación (26) y un conducto de circulación (28), así como entradas para peróxido de hidrógeno, la materia prima de propeno y heteropolitungstato. Cuando un politungstato se usa como heteropolitungstato, el reactor de bucle puede comprender entradas para ácido fosfórico (21) y para un tungstato (29), tal como tungstato de sodio. La salida (4) para la mezcla de reacción se localiza preferentemente en el punto más alto del bucle, que permite el funcionamiento del reactor de bucle (1) inundado con la mezcla de reacción líquida, es decir, sin una fase gaseosa continua en el interior del reactor de bucle (1).

La instalación de la invención comprende además un separador de fases (6) que comprende una entrada, una primera salida para la fase acuosa separada y una segunda salida para la fase orgánica separada. La entrada del separador de fases (6) está conectada por un conducto (7) con la salida (4) del reactor de bucle (1) para recibir la mezcla de reacción. La salida para la fase orgánica separada se localiza preferentemente en el punto más alto del separador de fases (6), que permite el funcionamiento del separador de fases (6) inundado con la mezcla de reacción líquida, es decir, sin una fase gaseosa continua en el interior del separador de fases (6). El separador de fases (6) comprende preferentemente un recipiente sedimentador. Un elemento de separación coalescente (no mostrado en la figura) que comprende un relleno estructurado o un relleno al azar con una superficie humedecida por la fase dispersa de la mezcla bifásica se puede disponer en el separador de fases (6) o aguas arriba del separador de fases (6). El separador de fases (6) también puede comprender una entrada para una disolución acuosa de sulfato (no mostrada en la figura) que se localiza preferentemente en el conducto aguas arriba (7) y, si está presente un separador coalescente, preferentemente se localiza aguas arriba del separador coalescente.

La instalación de la invención también comprende una unidad de nanofiltración en membrana (8) que tiene una entrada, una primera salida para el concentrado y una segunda salida para el permeado. La entrada está conectada con la segunda salida del separador de fases (6) por un conducto (9) para recibir toda o una parte de la fase orgánica separada. La primera salida está conectada con una entrada para la corriente de recirculación del reactor de bucle por un conducto (10). La unidad de nanofiltración en membrana está configurada preferentemente para la filtración de flujo cruzado en el lado del concentrado de la membrana. La unidad de nanofiltración en membrana puede comprender varios módulos de nanofiltración dispuestos en paralelo, preferentemente módulos de nanofiltración enrollados en espiral.

La instalación de la invención comprende una unidad de extracción (11), que tiene una entrada de alimentación, una entrada de extrayente, una salida de extracto y una salida de refinado. La entrada de alimentación está conectada con la primera salida del separador de fases (6) por un conducto (12) para recibir la fase acuosa separada. La entrada de extrayente está conectada con la segunda salida de la unidad de nanofiltración en membrana (8) por un conducto (13) para recibir el permeado. La unidad de extracción (11) puede comprender una combinación de una mezcladora y un sedimentador aguas abajo con la entrada de alimentación y la entrada de extrayente en la mezcladora y la salida de extracto y la salida de refinado en el sedimentador. En una alternativa preferida, la unidad de extracción (11) comprende una columna de extracción en contracorriente. Para su uso con un disolvente (D) que tiene una densidad inferior a la densidad del agua, la columna de extracción tiene preferentemente la entrada de alimentación cerca de la parte superior de la columna de extracción, la entrada de extrayente debajo de la entrada de alimentación y cerca del fondo de la columna de extracción, la salida de extracto en la parte superior de la columna de extracción, y la salida de refinado en la parte inferior de la columna de extracción. Preferentemente, también hay una entrada para catalizador

de transferencia de fase en el conducto (13) que conecta la segunda salida de la unidad de nanofiltración en membrana (8) con la entrada de extrayente de la unidad de extracción (11).

La instalación de la invención también comprende un primer conducto de recirculación (14) que conecta la salida de extracto de la unidad de extracción (11) con la entrada de la unidad de nanofiltración en membrana (8) o con una entrada para la corriente de recirculación del reactor de bucle (1) o con ambas de estas entradas. El primer conducto de recirculación (14) está conectado preferentemente con la entrada de la unidad de nanofiltración en membrana (8). La instalación comprende preferentemente un segundo conducto de recirculación (15) que conecta la segunda salida del separador de fases (6) con una entrada del reactor de bucle (1) para recibir la fracción de la fase orgánica separada que no pasa a la unidad de nanofiltración en membrana (8) como corriente de recirculación. La instalación normalmente también comprenderá un controlador y una válvula de control no mostrada en la figura para ajustar y controlar la fracción de la fase orgánica separada que pasa a la unidad de nanofiltración en membrana (8).

La instalación de la invención comprende además una unidad de separación (16) que tiene una entrada conectada con la salida de refinado de la unidad de extracción (11), una salida para agua separada, una salida para 1,2-propanodiol separado y una salida para subproductos. La unidad de separación (16) comprende preferentemente una serie de al menos dos columnas de destilación con una primera columna de destilación (17), que tiene una salida de cola y una entrada que proporciona la entrada de la unidad de separación (16), y una segunda columna de destilación (18). La segunda columna de destilación (18) tiene una entrada conectada con la salida de cola de la primera columna de destilación (17), una salida de productos de cabeza para 1,2-propanodiol separado y una salida de cola para subproductos.

La instalación de la invención comprende preferentemente una unidad de hidrogenación (19) adicional dispuesta entre la salida de refinado de la unidad de extracción (11) y la entrada de la unidad de separación (16). La unidad de hidrogenación (19) comprende preferentemente un reactor de lecho fijo, preferentemente configurado para el funcionamiento en lecho percolador, para hidrogenar la fase acuosa separada con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo.

En una realización preferida, la instalación de la invención comprende además una unidad de reactivación de catalizador (20) que comprende entradas (21, 22) para ácido fosfórico y para peróxido de hidrógeno, una entrada (23) conectada con la segunda salida del separador de fases (6) para recibir una fracción de la fase orgánica separada, un dispositivo de mezcla (24) aguas abajo de las entradas, y una salida aguas abajo del dispositivo de mezcla (24). La salida de la unidad de reactivación de catalizador (20) está conectada por un conducto (25) con una entrada del reactor de bucle (1) para recibir la fase orgánica formada en la unidad de reactivación de catalizador (20) como corriente de recirculación. El dispositivo de mezcla puede ser un recipiente con agitación o puede ser un reactor de bucle como se describe más arriba. La salida de la unidad de reactivación de catalizador (20) se puede configurar para recibir la totalidad de la mezcla bifásica formada en la unidad de reactivación de catalizador (20) o puede comprender un sedimentador para recibir solo la fase orgánica de la mezcla formada en la unidad de reactivación de catalizador (20). Cuando dicho sedimentador está presente, normalmente también tendrá una salida para fase acuosa conectada con una entrada de la unidad de reactivación de catalizador (20) para recircular una parte de la fase acuosa a la reactivación de catalizador y con una entrada del reactor de bucle refrigerado (1) para pasar una parte de la fase acuosa a la reacción de oxidación de propeno.

La presente invención se explicará ahora con más detalle con referencia a un ejemplo.

Ejemplos

Ejemplo

Preparación de disolución de catalizador de epoxidación inicial

Se agitaron 324 g de una disolución acuosa que contenía 7,2 % en peso de tungstato de sodio dihidratado, 23,1 % en peso de ácido fosfórico y 7,1 % en peso de peróxido de hidrógeno durante 12 h a temperatura ambiente. Entonces se añadió una disolución de 122 g de metilsulfato de metiltri(octil/decil)amonio (CAS N.º 2387913-24-6) en 990 g de Hydrosol A 200 ND (una mezcla de alquil C10-bencenos) y la mezcla se agitó durante otras 2 h a temperatura ambiente. Entonces se separaron las fases acuosas y orgánicas para proporcionar 1148 g de fase orgánica como disolución de catalizador de epoxidación inicial.

Reacción de propeno con peróxido de hidrógeno

La reacción de propeno con peróxido de hidrógeno se llevó a cabo a una temperatura de 80 °C y una presión de 3,3 MPa en un reactor de bucle con un volumen de bucle de 0,5 l, una bomba de circulación y un intercambiador de calor para ajustar la temperatura de reacción, que funcionó a una tasa de circulación de 70 kg h⁻¹. El reactor se equipó con un depósito de alimentación de catalizador y bombas de alimentación para alimentar propeno líquido, propano líquido, una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno y líquido del depósito de alimentación de catalizador. La disolución de catalizador de epoxidación inicial se cargó al depósito de alimentación de catalizador. El bucle contuvo inicialmente la mezcla de reacción de un experimento previo. La circulación empezó y se mantuvo a 70 kg h⁻¹ y la mezcla en circulación se calentó hasta 80 °C. Entonces se introdujeron en el reactor de bucle 80 g h⁻¹ de propeno, 50

g h⁻¹ de propano, 210 g h⁻¹ de una disolución acuosa al 15 % en peso de peróxido de hidrógeno que contenía 0,4 % en peso de ácido fosfórico y 320 g h⁻¹ de disolución de catalizador orgánico del depósito de alimentación de catalizador, refrigerando la mezcla en circulación para mantener una temperatura de reacción de 80 °C. Se retiró una mezcla de reacción de oxidación bifásica del reactor de bucle en una cantidad correspondiente a las cantidades añadidas. Las fases se separaron, se dejó que la fase acuosa despresurizada y refrigerada reposara durante la separación de fases adicional y se combinaron las fases orgánicas de la primera y segunda separación de fases. Las fases orgánicas combinadas se pasaron al depósito de alimentación de catalizador después de la despresurización y refrigeración hasta 25 °C. Después de aproximadamente 9 h de funcionamiento, se detuvieron la alimentación de reactantes y la circulación en el reactor de bucle. Al día siguiente, se reinició la circulación en el reactor de bucle, se reanudó el suministro de reactantes después de que la temperatura de reacción se hubiera establecido en el reactor de bucle y la reacción continuó durante otras 11 h.

Se recogió la fase acuosa de las 10 h finales de funcionamiento de la reacción y se analizó para peróxido de hidrógeno por valoración redox y para productos orgánicos por CG capilar (columna CP-WAX-52 CB de 25 m de Agilent, gas portador He, programa de temperatura que empieza a 50 °C con rampas de 20 K/min hasta 90 °C, 10 K/min hasta 220 °C y 5 K/min hasta 235 °C, detector FID). El análisis mostró una conversión de peróxido de hidrógeno del 96 % conteniendo la corriente de fase acuosa proporcionada mediante la reacción 630 mmol/h de 1,2-propanodiol, 95 mmol/h de dipropilenglicol, 11 mmol/h de tripropilenglicol y 12 mmol/h de hidroxiacetona.

Extracción de la fase acuosa separada.

Se extrajeron 800 g de la fase acuosa recogida con 160 g de una disolución de 1,2 % en peso de metilsulfato de metiltri(octil/decil)amonio en Hydrosol A 200 ND mezclando durante 2 h y dejando que la mezcla reposara hasta que las fases se hubieran separado. La fase acuosa se analizó para contenido de tungsteno por ICP-OES antes y después de la extracción, que mostró un contenido de tungsteno de 63 mg/kg antes de la extracción y un contenido de tungsteno de 46 mg/kg después de la extracción.

La extracción se repitió extrayendo 800 g de la fase acuosa recogida con 160 g de una disolución de 8,2 % en peso de metilsulfato de metiltri(octil/decil)amonio en Hydrosol A 200 ND. El análisis mostró un contenido de tungsteno de 16 mg/kg después de la extracción.

Lista de signos de referencia:

- | | |
|-------|---|
| 1 | Reactor de bucle refrigerado |
| 2 | Entrada para peróxido de hidrógeno |
| 30 3 | Entrada para propeno |
| 4 | Salida para la mezcla de reacción |
| 5 | Entrada para la corriente de recirculación |
| 6 | Separador de fases |
| 7 | Conducto que conecta el reactor de bucle (1) con el separador de fases (6) |
| 35 8 | Unidad de nanofiltración en membrana |
| 9 | Conducto que conecta el separador de fases (6) con la unidad de nanofiltración en membrana (8) |
| 10 | Conducto que conecta la unidad de nanofiltración en membrana (8) con el reactor de bucle (1) |
| 11 | Unidad de extracción |
| 12 | Conducto que conecta el separador de fases (6) con la unidad de extracción (11) |
| 40 13 | Conducto que conecta la unidad de nanofiltración en membrana (8) con la unidad de extracción (11) |
| 14 | Conducto que conecta la unidad de extracción (11) con la unidad de nanofiltración en membrana (8) |
| 15 | Conducto que conecta el separador de fases (6) con el reactor de bucle (1) |
| 16 | Unidad de separación |
| 17 | Primera columna de destilación |
| 45 18 | Segunda columna de destilación |
| 19 | Unidad de hidrogenación |

	20	Unidad de reactivación de catalizador
	21	Entrada para ácido fosfórico
	22	Entrada para peróxido de hidrógeno
	23	Entrada de la unidad de reactivación de catalizador (20) conectada con el separador de fases (6)
5	24	Dispositivo de mezcla
	25	Conducto que conecta la unidad de reactivación de catalizador (20) con el reactor de bucle (1)
	26	Bomba de circulación
	27	Intercambiador de calor
	28	Conducto de circulación
10	29	Entrada para tungstato

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de 1,2-propanodiol que comprende:

a) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de una mezcla de catalizador que comprende un catalizador de transferencia de fase y un heteropolitungstato en una mezcla de reacción líquida que comprende una fase acuosa con un pH aparente máximo de 6 y una fase orgánica que comprende un disolvente (D) que tiene una solubilidad en agua a 20 °C inferior a 500 mg/kg, en donde el término "pH aparente" se refiere aquí a un valor determinado por medición con un electrodo de vidrio empleando un pH-metro comercial calibrado con disoluciones acuosas de tampón de pH conocido para medir disoluciones acuosas diluidas;

b) separar la mezcla de reacción líquida de la etapa a) en una fase acuosa (P_a) que comprende 1,2-propanodiol y una fase orgánica (P_o);

c) recircular al menos una parte de la fase orgánica (P_o) separada a la etapa de reacción a);

d) extraer la fase acuosa (P_a) separada con una disolución de extrayente que comprende el mismo catalizador de transferencia de fase y el mismo disolvente (D) que se usa en la etapa a) para proporcionar una fase acuosa extraída (P_{ae}) y una fase de extracto (P_e) que comprende una sal del catalizador de transferencia de fase y un heteropolitungstato o tungstato;

e) recircular al menos una parte de la fase de extracto (P_e) a la etapa a); y

f) recuperar el 1,2-propanodiol de la fase acuosa extraída (P_{ae}).

2. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa c) comprende una etapa de someter al menos una parte de la fase orgánica (P_o) separada a una nanofiltración que proporciona un concentrado enriquecido en heteropolitungstato y un permeado agotado en heteropolitungstato, recircular el concentrado a la etapa de reacción a) y pasar el permeado a la etapa d) para proporcionar al menos parte de dicha disolución de extrayente.

3. El método de la reivindicación 2, en donde la fase orgánica (P_o) separada sometida a nanofiltración se combina con dicha fase de extracto (P_e) antes de dicha nanofiltración.

4. El método de la reivindicación 2 o 3, en donde el catalizador de transferencia de fase se añade a dicho permeado antes de pasar a la etapa d).

5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la etapa d) de extracción se lleva a cabo en una columna de extracción en contracorriente.

6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la etapa d) de extracción se lleva a cabo en una unidad de extracción o una serie de desde 2 hasta 5 unidades de extracción consecutivas, comprendiendo cada unidad de extracción una mezcladora y un sedimentador en serie.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde las etapas a) a e) se llevan a cabo continuamente.

8. El método de la reivindicación 7, en donde en la etapa a) la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa es desde el 0,1 hasta el 5 % en peso.

9. El método de la reivindicación 7 u 8, en donde la etapa a) se realiza en un reactor de bucle que comprende componentes internos fijos en una sección tubular y la mezcla de reacción líquida se pasa a través del reactor a un caudal suficiente para proporcionar flujo turbulento en dichos componentes internos.

10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde dicho disolvente (D) comprende hidrocarburos aromáticos alquilados que tienen desde 7 hasta 12 átomos de carbono.

11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el catalizador de transferencia de fase se selecciona de aminas terciarias y sales de amonio terciario o cuaternario y comprende en total al menos 12 átomos de carbono.

12. El método de la reivindicación 11, en donde el catalizador de transferencia de fase comprende un ion amonio terciario o cuaternario que tiene la estructura R¹R²R³NR⁴⁺, en donde R¹, R² y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno de grupos alquilo que tienen desde 8 hasta 10 átomos de carbono y R⁴ es hidrógeno o metilo.

13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la etapa c) comprende una etapa de poner en contacto al menos una parte de la fase orgánica (P_o) separada con una disolución de reactivación acuosa que comprende peróxido de hidrógeno y ácido fosfórico a una temperatura de desde 5 hasta 40 °C.

14. El método de la reivindicación 13, en donde la fase orgánica resultante de dicha puesta en contacto con una disolución de reactivación acuosa se pasa a la etapa de reacción a) sin etapas intermedias.

15. El método de la reivindicación 13 o 14, en donde la fase orgánica (P_o) separada se combina con dicha fase de extracto (P_e) antes de dicha etapa de poner en contacto con una disolución de reactivación acuosa.

16. Una instalación para preparar 1,2-propanodiol, que comprende:

- 5 a) un reactor de bucle refrigerado (1) que comprende una entrada (2) para peróxido de hidrógeno, una entrada (3) para propeno, una salida (4) para la mezcla de reacción, y al menos una entrada para la corriente de recirculación (5);
- b) un separador de fases (6) que comprende una entrada, una primera salida para la fase acuosa separada y una segunda salida para la fase orgánica separada, estando la entrada conectada por un conducto (7) con la salida del reactor de bucle (1) para recibir la mezcla de reacción;
- 10 c) una unidad de nanofiltración en membrana (8) que tiene una entrada, una primera salida para el concentrado y una segunda salida para el permeado, estando la entrada conectada por un conducto (9) con la segunda salida del separador de fases (6) para recibir toda o una parte de la fase orgánica separada y estando la primera salida conectada por un conducto (10) con una entrada para la corriente de recirculación del reactor de bucle;
- 15 d) una unidad de extracción (11), que tiene una entrada de alimentación conectada por un conducto (12) con la primera salida del separador de fases (6) para recibir la fase acuosa separada, una entrada de extrayente conectada por un conducto (13) con la segunda salida de la unidad de nanofiltración en membrana (8) para recibir el permeado, una salida de extracto y una salida de refinado;
- 20 e) un primer conducto de recirculación (14) que conecta la salida de extracto de la unidad de extracción (11) con la entrada de la unidad de nanofiltración en membrana (8) y/o una entrada para la corriente de recirculación del reactor de bucle (1);
- f) opcionalmente un segundo conducto de recirculación (15) que conecta la segunda salida del separador de fases (6) con una entrada del reactor de bucle (1) para recibir la fracción de la fase orgánica separada que no pasa a la unidad de nanofiltración en membrana (8) como corriente de recirculación; y
- 25 g) una unidad de separación (16), que tiene una entrada conectada con la salida de refinado de la unidad de extracción (11), una salida para agua separada, una salida para 1,2-propanodiol separado y una salida para subproductos.

17. La instalación de la reivindicación 16, en donde la unidad de extracción (11) comprende una columna de extracción en contracorriente o una combinación de una mezcladora y un sedimentador aguas abajo.

- 30 18. La instalación de la reivindicación 16 o 17, que comprende una entrada para catalizador de transferencia de fase en el conducto (13) que conecta la segunda salida de la unidad de nanofiltración en membrana (8) con la entrada de extrayente de la unidad de extracción (11).

- 35 19. La instalación de una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en donde la unidad de separación (16) comprende una primera columna de destilación (17), teniendo la primera columna de destilación (17) una entrada conectada con la salida de refinado de la unidad de extracción (11) y una salida de cola, y una segunda columna de destilación (18), teniendo la segunda columna de destilación (18) una entrada conectada con la salida de cola de la primera columna de destilación (17), una salida de productos de cabeza para 1,2-propanodiol separado y una salida de cola para subproductos.

20. La instalación de la reivindicación 19, que comprende además una unidad de hidrogenación (19) dispuesta entre la salida de refinado de la unidad de extracción (11) y la entrada de la unidad de separación (16).

- 40 21. La instalación de una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, que comprende además una unidad de reactivación de catalizador (20) que comprende entradas (21, 22) para ácido fosfórico y para peróxido de hidrógeno, una entrada (23) conectada con la segunda salida del separador de fases (6) para recibir una fracción de la fase orgánica separada, un dispositivo de mezcla (24) aguas abajo de las entradas, y una salida aguas abajo del dispositivo de mezcla (24), estando la salida conectada por un conducto (25) con una entrada del reactor de bucle (1) para recibir la fase orgánica formada en la unidad de reactivación de catalizador (20) como corriente de recirculación.
- 45

Figura

