

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 938 317**

51 Int. Cl.:

C07C 29/48 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2020** **E 20203009 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2022** **EP 3988528**

54 Título: **Procedimiento para preparar 1,2-propanodiol a partir de propano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BOLZ, DAVID y
WIEDERHOLD, HOLGER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 938 317 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 preparar 1,2-propanodiol a partir de propano

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar 1,2-propanodiol a partir de propano.

5 Antecedentes de la invención

En un procedimiento bien establecido usado en la industria, se prepara 1,2-propanodiol al hacer reaccionar óxido de propeno con agua. El óxido de propeno se puede elaborar industrialmente usando el procedimiento HPPO que comprende la reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de zeolita de titanio y un disolvente orgánico. A continuación, el óxido de propeno se aísla y se purifica antes de la etapa de hacerlo reaccionar con agua para elaborar 1,2-propanodiol.

El documento WO 2017/089075 divulga un método para producir 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 catalizadores que comprende un catalizador de transferencia de fase y un heteropolitungstato, 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 procedente 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 1,2-propanodiol de la fase acuosa separada en la etapa b).

Se conocen varios procedimientos para elaborar propeno al deshidrogenar propano y se han puesto en la práctica a escala industrial. Process Economics Program (PEP) Informe 267 A, "Propane Dehydrogenation Process Technologies", IHS Chemical, octubre de 2015, proporciona una visión general.

Sumario de la invención

Los inventores de la presente invención han encontrado ahora que se puede preparar 1,2-propanodiol a partir de propano mediante un procedimiento integrado que requiere menos equipo y consume menos materia prima en comparación con los procedimientos conocidos para elaborar propeno a partir de propano y para elaborar 1,2-propanodiol a partir de propeno. El nuevo procedimiento integrado proporciona 1,2-propanodiol a partir de propano con una estequiometría de propano + O₂ → 1,2-propanodiol que proporciona una eficacia atómica óptima.

Por lo tanto, el objeto de la invención es un procedimiento para preparar 1,2-propanodiol que comprende:

- a) una etapa de deshidrogenación de una corriente S1 de alimentación que comprende propano, que proporciona una corriente S2 de productos que comprende propano, propeno e hidrógeno;
- b) una primera etapa de separación para separar la corriente S2 en una corriente S3 que consiste esencialmente en hidrógeno y una corriente S4 que comprende propano y propeno con una cantidad combinada de propano y propeno de al menos 95% en peso;
- c) una etapa de hacer reaccionar la totalidad o una parte de la corriente S3 con oxígeno, que proporciona una corriente S5 que comprende peróxido de hidrógeno;
- d) una segunda etapa de separación para separar la corriente S4 en una corriente S6 enriquecida en propano y una corriente S7 enriquecida en propeno;
- e) una etapa de hacer reaccionar la totalidad o una parte de la corriente S7 con la corriente S5 en presencia de una mezcla de catalizadores 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; , donde el término "pH aparente" se refiere a un valor determinado mediante medición con un electrodo de vidrio empleando un pehachímetro comercial calibrado con solución tamponadora acuosa de pH conocido para medir soluciones acuosas diluidas;
- f) una tercera etapa de separación para separar la mezcla de reacción de la etapa e) en una fase acuosa (P_a) que comprende 1,2-propanodiol y una fase orgánica (P_o);

g) una etapa de reciclado de la fase orgánica (P_o) separada en la etapa f) a la etapa e) de reacción;

h) y una cuarta etapa de separación para separar 1,2-propanodiol de la fase acuosa (P_a) separada en la etapa f).

Breve descripción de los dibujos

La Figura muestra una realización del procedimiento de la invención en la que se elabora peróxido de hidrógeno mediante un procedimiento de antraquinona.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento de la invención comprende una etapa a) de deshidrogenación de una corriente de alimentación que comprende propano, una etapa b) de separación de la corriente de productos de la etapa a) en una corriente que consiste esencialmente en hidrógeno y una corriente que comprende propano y propeno, una etapa c) de hacer reaccionar el hidrógeno proporcionado en la etapa b) con oxígeno para proporcionar peróxido de hidrógeno, una etapa d) de separación de la corriente que comprende propano y propeno proporcionada en la etapa b) en corrientes enriquecidas en propano y en propeno, una etapa e) de hacer reaccionar la corriente rica en propeno separada en la etapa d) con el peróxido de hidrógeno proporcionado en la etapa c) en presencia de una mezcla de catalizadores que comprende un catalizador de transferencia de fase y un heteropolitungstato, una etapa f) de separación de la mezcla de reacción de la etapa e) en una fase acuosa que comprende 1,2-propanodiol y una fase orgánica, una etapa g) de reciclado de la fase orgánica separada en la etapa f) a la etapa e) de reacción, y una etapa h) de separación de 1,2-propanodiol de la fase acuosa separada en la etapa f).

En la etapa a) del procedimiento de la invención, una corriente S1 de alimentación que comprende propano se deshidrogena, proporcionando una corriente S2 de productos que comprende propano, propeno e hidrógeno. Métodos adecuados para deshidrogenar propano se conocen de la técnica anterior, por ejemplo de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, edición en línea 2013, entrada "propene", capítulo 3.3.1, DOI 10.1002/14356007.a22_211.pub3. Métodos adecuados para deshidrogenar propano también están disponibles bajo patente, por ejemplo el procedimiento UOP Oleflex™ de Honeywell UOP, el procedimiento CATOFIN® de CB&I Lummus, el STAR process® de ThyssenKrupp Industrial Solutions o el procedimiento PDH de Linde y BASF.

En la etapa b) del procedimiento de la invención, la corriente S2 se separa en una corriente S3 que consiste esencialmente en hidrógeno y una corriente S4 que comprende propano y propeno con una cantidad combinada de propano y propeno de al menos 95% en peso. La corriente S2 se puede separar de la mezcla de reacción de la deshidrogenación de la etapa a) al separar hidrógeno de hidrocarburos que contienen menos de 3 átomos de carbono a través de condensación y rectificación usando métodos conocidos de la técnica anterior. La corriente S3 se puede purificar adicionalmente para retirar impurezas tales como monóxido de carbono, que pueden ser perjudiciales para un catalizador de hidrogenación usado en la etapa c) del procedimiento. La corriente S3 se puede purificar mediante métodos conocidos, tales como mediante adsorción por oscilación de presión o mediante separación por membrana con membranas de separación de gases permeables al hidrógeno.

En una realización preferida, las etapas a) y b) comprenden hacer pasar una mezcla de propano e hidrógeno a través de lechos de un catalizador de platino soportado en una serie de reactores de lecho móvil a una temperatura de 500 a 700°C y una presión de 0,1 a 0,2 MPa. A continuación, la mezcla de reacción resultante se enfría y se comprime y una mezcla líquida que comprende propano y propeno se separa de la corriente S3 mediante condensación. Esta mezcla líquida se somete a una hidrogenación parcial selectiva usando un catalizador de paladio para convertir propano y propeno en propano, seguido por destilación en una columna desetanizadora, separación de etano y etileno como un producto de evaporación y suministro de la corriente S4 como producto residual.

En la etapa c) del procedimiento de la invención, la totalidad o una parte de la corriente S3 separada en la etapa b) se hace reaccionar con oxígeno para proporcionar una corriente S5 que comprende peróxido de hidrógeno.

La corriente S3 se puede hacer reaccionar con oxígeno en un medio de reacción líquido en presencia de un catalizador de metal noble en lo que se conoce como una síntesis directa de peróxido de hidrógeno. El catalizador de metal noble es preferiblemente un catalizador soportado, siendo soportes preferidos alúmina, sílice, dióxido de titanio, dióxido de circonio, zeolitas y carbonos activados. El catalizador de metal noble puede ser un catalizador suspendido o, preferiblemente, un catalizador de lecho fijo. El catalizador de metal noble comprende preferiblemente paladio como metal noble, opcionalmente en combinación con platino, oro o plata, siendo la más preferida una combinación de paladio con platino en una relación en peso de Pd:Pt de más de 4. El oxígeno puede usarse como oxígeno puro, aire o aire enriquecido en oxígeno. La síntesis directa se lleva a cabo preferiblemente con una composición de gas que no sea inflamable. Con este propósito, se puede añadir un gas inerte tal como nitrógeno o dióxido de carbono. La síntesis directa se lleva a cabo preferiblemente con una mezcla de gases que contiene como máximo 6% en volumen de hidrógeno y lo más preferiblemente de 3 a 5% en volumen de hidrógeno. La mezcla de gases preferiblemente contiene preferiblemente de 10 a 50% en volumen de oxígeno y lo más preferiblemente de 15 a 45% en volumen de oxígeno.

- La corriente S3 y el oxígeno preferiblemente se dispersan separadamente en el medio de reacción líquido y el gas inerte se puede añadir bien a la corriente S3 o bien a la alimentación de oxígeno. El medio de reacción líquido puede ser un medio de reacción acuoso, acuoso-orgánico u orgánico y preferiblemente consiste esencialmente en un alcohol o una mezcla de un alcohol y agua, siendo el alcohol lo más preferiblemente metanol. El medio de reacción líquido comprende preferiblemente un haluro, más preferiblemente yoduro o bromuro y lo más preferiblemente bromuro en una cantidad de 10^{-6} a 10^{-2} mol/l, preferiblemente de 10^{-5} a 10^{-3} mol/l y lo más preferiblemente de 10^{-5} a $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, a fin de suprimir la descomposición de peróxido de hidrógeno sobre el catalizador de metal noble. El medio de reacción líquido preferiblemente comprende además un ácido fuerte que tiene un pK_a de menos de 3 en una cantidad de 0,0001 a 0,5 mol/l y preferiblemente de 0,001 a 0,1 mol/l a fin de mejorar la selectividad para la formación de peróxido de hidrógeno, prefiriéndose el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido nítrico y el ácido metanosulfónico. La síntesis directa de peróxido de hidrógeno se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de lecho fijo que se hace funcionar como una columna de burbujeo, estando dispersados la corriente S3, el oxígeno y opcionalmente el gas inerte por debajo de un lecho fijo de catalizador.
- En una realización preferida, la totalidad o una parte de la corriente S3 se hace reaccionar con oxígeno en un procedimiento de antraquinona, proporcionando la corriente S5 como una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al del 15 al 50% en peso. La etapa c) comprende entonces las etapas de
- c1) hidrogenar una solución de trabajo que comprende una alquilantraquinona y/o una alquiltetrahidroantraquinona y al menos un disolvente para dicha alquilantraquinona y/o alquiltetrahidroantraquinona con la corriente S3 en presencia de un catalizador de hidrogenación para proporcionar una solución de trabajo hidrogenada,
- c2) oxidar la solución de trabajo hidrogenada de la etapa c1) con un gas que comprende oxígeno molecular para proporcionar una solución de trabajo oxidada que contiene peróxido de hidrógeno disuelto; y
- c3) extraer la solución de trabajo oxidada de la etapa c2) con un extractante acuoso para proporcionar la corriente S5 como un extracto que comprende agua y de 15 a 50% en peso de peróxido de hidrógeno.
- El procedimiento de antraquinona usa preferiblemente una solución de trabajo que comprende al menos una 2-alquilantraquinona, 2-alquiltetrahidroantraquinona o una mezcla de ambas, denominadas quinonas en lo siguiente, y al menos un disolvente para disolver la quinona y la hidroquinona. La 2-alquilantraquinona es preferiblemente 2-etilantraquinona (EAQ), 2-amilantraquinona (AAQ) o 2-(4-metilpentil)-antraquinona IHAQ y más preferiblemente una mezcla de EAQ con AAQ y/o IHAQ en la que la fracción molar de quinonas que tienen un grupo etilo es de 0,05 a 0,95. La solución de trabajo preferiblemente comprende además las 2-alquiltetrahidroantraquinonas correspondientes y la relación de 2-alquiltetrahidroantraquinonas más 2-alquiltetrahidroantraquinonas a 2-alquilantraquinonas más 2-alquilantraquinonas se mantiene preferiblemente en el intervalo de 1 a 20 al ajustar las condiciones de las etapas de hidrogenación y regeneración usadas en el procedimiento de antraquinona. La solución de trabajo comprende preferiblemente una mezcla de alquilbencenos que tienen 9 o 10 átomos de carbono como disolvente para antraquinonas y al menos un disolvente polar seleccionado de diisobutilcarbinol (DiBC), acetato de metilciclohexilo (MCA), fosfato de trioctilo (TOP), tetrabutilurea (TBU) y N-octilcaprolactama como disolvente para antraquinonas, prefiriéndose DiBC, MCA y TOP y siendo el TOP el más preferido.
- El procedimiento de antraquinona es un procedimiento cíclico, que comprende un paso de hidrogenación, donde la corriente S3 se hace reaccionar con solución de trabajo en presencia de un catalizador de hidrogenación para convertir al menos parte de la quinona en la hidroquinona correspondiente, un paso de oxidación posterior, donde la solución de trabajo hidrogenada que contiene hidroquinona se hace reaccionar con oxígeno para formar peróxido de hidrógeno y quinona, y un paso de extracción, donde el peróxido de hidrógeno se extrae de la solución de trabajo oxidada con agua para proporcionar la corriente S5 como una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, devolviéndose la solución de trabajo extraída al paso de hidrogenación para completar un ciclo de reacción.
- En el paso de hidrogenación del procedimiento de antraquinona, la solución de trabajo se hace reaccionar con la totalidad o una parte de la corriente S3 en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo. Durante la reacción, la totalidad o una parte de las quinonas se convierte en las hidroquinonas correspondientes. Todos los catalizadores de hidrogenación conocidos de la técnica anterior para el procedimiento cíclico de antraquinona se pueden usar como catalizadores en el paso de hidrogenación. Se prefieren catalizadores de metal noble que contienen paladio como el principal componente. Los catalizadores se pueden usar como catalizadores de lecho fijo o como un catalizador suspendido y los catalizadores suspendidos pueden ser bien catalizadores no soportados, tales como negro de paladio, o bien catalizadores soportados, prefiriéndose los catalizadores soportados suspendidos. Se pueden usar SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 y sus óxidos mixtos, así como zeolitas, $BaSO_4$ o polisiloxanos como materiales de soporte para catalizadores de lecho fijo o catalizadores suspendidos soportados, prefiriéndose el TiO_2 y los óxidos mixtos de SiO_2/TiO_2 . También se pueden usar catalizadores en forma de artículos moldeados monolíticos o apanalados, cuya superficie está revestida con el metal noble. La hidrogenación se puede llevar a cabo en reactores de depósito agitado, reactores tubulares, reactores de lecho fijo, reactores tipo bucle o reactores de elevación por aire que pueden estar equipados con dispositivos para distribuir la corriente S3 en la solución de trabajo, tales como mezcladores estáticos

o toberas de inyección. Preferiblemente, se usa un reactor tubular con un reciclado y una tobera de Venturi para inyectar la corriente S3 en la alimentación al reactor como el conocido del documento WO 02/34668. La hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 100°C, preferiblemente de 45 a 75°C, y una presión de 0,1 MPa a 1 MPa, preferiblemente de 0,2 MPa a 0,5 MPa. La hidrogenación se realiza preferiblemente de tal modo que esencialmente todo el hidrógeno introducido con la corriente S3 en el reactor de hidrogenación sea consumido en un solo pase a través del reactor. La relación entre la corriente S3 y la solución de trabajo alimentadas al reactor de hidrogenación se elige preferiblemente para convertir entre 30 y 80% de las quinonas en las hidroquinonas correspondientes. Si se usa una mezcla de 2-alquilantraquinonas y 2-alkiltetrahidroantraquinonas, la relación entre la corriente S3 y la solución de trabajo se elige preferiblemente de modo que solo las 2-alkiltetrahidroantraquinonas se conviertan en hidroquinonas y las 2-alkilantraquinonas permanezcan en forma de quinona.

En el paso de oxidación del procedimiento de antraquinona, la solución de trabajo hidrogenada procedente del paso de hidrogenación se hace reaccionar con un gas que contiene oxígeno, preferiblemente con aire o con aire enriquecido en oxígeno. Todos los reactores de oxidación conocidos de la técnica anterior para el procedimiento de antraquinona se pueden usar para la oxidación, prefiriéndose las columna de burbujeo que se hacen funcionar en paralelo. La columna de burbujeo puede estar libre de dispositivos internos, pero preferiblemente contiene dispositivos de distribución en la forma de rellenos o platos tamizadores, lo más preferiblemente platos tamizadores en combinación con enfriadores internos. La oxidación se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 70°C, preferiblemente de 40 a 60°C. La oxidación se realiza preferiblemente con un exceso de oxígeno para convertir más de 90%, preferiblemente más de 95%, de las hidroquinonas en la forma de quinona.

En el paso de extracción del procedimiento de antraquinona, la solución de trabajo oxidada que contiene peróxido de hidrógeno disuelto se extrae con un extractante acuoso para proporcionar una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y una solución de trabajo oxidada extraída que esencialmente no contiene peróxido de hidrógeno. El agua desionizada, que puede contener opcionalmente aditivos para la estabilización del peróxido de hidrógeno, el ajuste del pH y/o la protección contra la corrosión, se usa preferiblemente para extraer el peróxido de hidrógeno. La extracción se lleva a cabo preferiblemente en una columna de extracción continua en contracorriente, siendo las más preferidas las columna de platos tamizadores. La solución acuosa de peróxido de hidrógeno obtenida mediante extracción se puede usar directamente como corriente S5 o se puede concentrar al separar por destilación agua a presión reducida para proporcionar la corriente S5. La solución acuosa de peróxido de hidrógeno obtenida mediante extracción también se puede purificar, preferiblemente al lavar con un disolvente, que preferiblemente es un disolvente comprendido en la solución de trabajo. La solución de trabajo extraída se seca preferiblemente en una secadora para reducir el contenido de agua de la solución de trabajo extraída antes de que se recicle al paso de hidrogenación.

Típicamente, el procedimiento de antraquinona comprende además una etapa de secado de la solución de trabajo extraída para reducir el contenido de agua antes de reciclarla al paso de hidrogenación. Se puede usar cualquier tipo de secadora conocida de la técnica anterior por ser adecuada para retirar agua de la solución de trabajo de un procedimiento de antraquinona.

El procedimiento de antraquinona comprende preferiblemente al menos un paso adicional para regenerar la solución de trabajo, en el que los subproductos formados en el procedimiento se convierten de nuevo en quinonas. La regeneración se lleva a cabo al tratar la solución de trabajo hidrogenada con alúmina o hidróxido sódico, preferiblemente usando una corriente lateral al procedimiento cíclico. Además de la regeneración de la solución de trabajo hidrogenada, la solución de trabajo oxidada extraída se puede regenerar en una corriente lateral usando alúmina, hidróxido sódico o una amina orgánica. Métodos adecuados para regenerar la solución de trabajo en un procedimiento de antraquinona son conocidos de la técnica anterior.

En la etapa d) del procedimiento de la invención, la corriente S4 separada en la etapa b) se separa en una corriente S6 enriquecida en propano y una corriente S7 enriquecida en propeno. La separación de la etapa d) se lleva a cabo preferiblemente en al menos una columna de rectificación, proporcionando la corriente S7 como una corriente superior y la corriente S6 como una corriente inferior. La una o más columnas de rectificación pueden comprender bandejas discretas, tales como bandejas tamizadora o bandejas de casquetes de burbujeo, para proporcionar el número necesario de pasos de separación. Alternativamente, las columnas de rectificación pueden contener uno o más rellenos, que pueden ser rellenos aleatorios o rellenos estructurados, prefiriéndose los rellenos estructurados. Se pueden usar columnas fraccionadoras C3 para separar propeno y propano conocidas de la técnica anterior para la separación de la etapa d). La una o más columnas de rectificación se hacen funcionar preferiblemente a presiones de 1,5 a 2,5 MPa a fin de permitir la condensación de vapores con enfriamiento con agua. Preferiblemente, la corriente S6 se recicla a la etapa a).

Si la etapa a) de deshidrogenación de propano se lleva a cabo a una escala que proporcione más propeno que el necesario para la etapa e) de reacción, la separación de la corriente S4 en la etapa d) se lleva a cabo preferiblemente en al menos una columna de rectificación que proporcione una corriente de propeno de calidad polimérica que comprende de 99,5 a 99,8% en peso de propeno como una corriente de productos superior, una corriente lateral que comprende de 90 a 98% en peso de propeno como la corriente S7 enriquecida en propeno y una corriente de productos inferior como la corriente S6 enriquecida en propano con relación a la corriente S4, preferiblemente que comprende más de 90% en peso de propano. El término corriente lateral se refiere aquí a una corriente retirada de una columna

de rectificación en un punto de retirada entre la parte inferior de la columna y la parte superior de la columna, preferiblemente de un punto de retirada que está al menos 10 pasos de separación por debajo de la parte superior de la columna y al menos 10 pasos de separación por encima de la parte inferior de la columna. La corriente lateral se puede retirar como una corriente líquida o como una corriente de vapor. Preferiblemente, la corriente lateral se retira como una corriente de vapor y se condensa en un condensador separado después de la retirada. La eficacia de separación necesaria para proporcionar estas composiciones de propeno de calidad polimérica y de corrientes S6 y S7 se puede alcanzar al ajustar el número de pasos de separación en la columna de rectificación y la relación de reflujo, proporcionando un número superior de pasos de separación y una relación de reflujo superior una mejor eficacia de separación como una concentración superior de propeno en el propeno de calidad polimérica y una concentración superior de propano en la corriente S6. En una realización preferida, la etapa d) se lleva a cabo en dos columnas de rectificación termointegradas con la primera columna funcionando a una presión superior que la segunda columna y usándose el vapor superior procedente de la primera columna para calentar el evaporador inferior de la segunda columna. La corriente S4 se alimenta a continuación a la primera columna y la corriente S7 se retira como una corriente lateral de la primera columna. El producto inferior de la primera columna es la alimentación a la segunda columna, el producto inferior de la segunda columna se retira como la corriente S6 y los productos superiores de la primera y segunda columna se combinan para proporcionar una corriente de propeno de calidad polimérica. La corriente S7 se retira preferiblemente como una corriente de vapor y se usa para calentar el evaporador inferior de la segunda columna. Para esta realización, el evaporador inferior de la segunda columna está equipado con al menos dos intercambiadores de calor, uno calentado por el vapor superior procedente de la primera columna y uno calentado por la corriente S7 de vapor.

En la etapa e) del procedimiento de la invención, la totalidad o una parte de la corriente S7 se hace reaccionar con la corriente S5 en presencia de una mezcla de catalizadores 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.

La mezcla de catalizadores usada en la etapa e) comprende un heteropolitungstato. El heteroátomo es preferiblemente fósforo o arsénico y de forma particularmente preferible es fósforo, es decir el heteropolitungstato es de forma particularmente preferible un politungstosfosfato. Los heteropolitungstatos son muy conocidos para los expertos en la técnica. Los politungstosfosfatos preferidos tienen una relación molar de fósforo a tungsteno en el intervalo de 1:2 a 1:12. El politungstosfosfato se puede generar *in situ* al combinar ácido fosfórico y tungstato sódico, lo 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 sódico se emplean preferiblemente en una relación molar de fósforo a tungsteno en el intervalo de 1:2 a 10:1, preferiblemente de 4:1 a 8:1. El politungstosfosfato 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 sus formas parcialmente protonadas, que presumiblemente son las especies catalíticamente activas para oxidar propeno.

La mezcla de catalizadores usada en la etapa e) 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, con lo que el catión puede formar una sal con un peroxotungstato o heteropoliperoxotungstato, sal que es soluble en la fase orgánica de la mezcla de reacción líquida. El catalizador de transferencia de fase comprende preferiblemente un catión monocargado o un compuesto que forma un catión monocargado en la fase acuosa. Adecuadas como catalizador de transferencia de fase son las aminas terciarias, las sales de amonio terciario y cuaternario y las sales de fosfonio cuaternario. Contraiones adecuados para sales de amonio terciario y cuaternario son los aniones cloruro, bromuro, nitrato, sulfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, metilsulfonato, metilsulfato y etilsulfato. El catalizador de transferencia de fase se usa preferiblemente en una cantidad que da como resultado una relación molar en la mezcla líquida de catalizador de transferencia de fase a tungsteno en el intervalo de 0,2:1 a 3:1 y de forma particularmente preferible de 0,4:1 a 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.

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, preferiblemente de 12 a 60 átomos de carbono. Se prefieren las 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 adecuadas son, por ejemplo, sales de dodeciltrimetilamonio, sales de hexadeciltrimetilamonio, sales de octadeciltrimetilamonio, sales de metiltributylamonio y sales de metiltrioctilamonio. Más preferiblemente, el catalizador de transferencia de fase comprende un ion amonio terciario o cuaternario que tiene la estructura $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{NR}^4+$, donde R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno de grupos alquilo que tienen de 8 a 10 átomos de carbono y R^4 es hidrógeno o metilo. Lo más preferiblemente, el catalizador de transferencia de fase comprende metilsulfato de metiltri(octil/decil)amonio (Nº CAS 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 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$, donde R^1 es un grupo $\text{Y-O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5$, siendo Y CH_2CH_2 , $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ o $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ y siendo R^5 un grupo alquilo o un grupo alquenilo que tiene de 11 a 21 átomos de carbono,

R^2 es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y R^3 y R^4 son cada uno independientemente R^1 , un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o $Y-OH$. Se prefieren sales de amonio cuaternario con metilsulfato como el contraión, donde R^2 es un grupo metilo y R^5 es un grupo alquilo o un grupo alqueno lineal. Se prefieren particularmente las sales $(CH_3)_3N^+(CH_2CH_2O(C=O)R^5)CH_3OSO_3^-$, $(CH_3)_2N^+(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2O(C=O)R^5)CH_3OSO_3^-$, $(CH_3)_2N^+(CH_2CH_2O(C=O)R^5)_2CH_3OSO_3^-$, $CH_3N^+(CH_2CH_2OH)_2(CH_2CH_2O(C=O)R^5)CH_3OSO_3^-$, $CH_3N^+(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2O(C=O)R^5)_2CH_3OSO_3^-$, $CH_3N^+(CH_2CH_2O(C=O)R^5)_3CH_3OSO_3^-$, $(CH_3)_3N^+CH_2CH(CH_3)O(C=O)R^5CH_3OSO_3^-$, $(CH_3)_2N^+(CH_2CH(CH_3)OH)(CH_2CH(CH_3)O(C=O)R^5)CH_3OSO_3^-$ 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 un grupo alqueno lineal que tiene de 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 un grupo alqueno que tiene de 11 a 17 átomos de carbono. Los catalizadores de transferencia de fase de esta realización se pueden preparar mediante la esterificación de etanolamina, isopropanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, trietanolamina o triisopropanolamina con un ácido graso y la posterior cuaternización con dimetilsulfato. 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.

La reacción de la etapa e) 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. El término "pH aparente" se refiere aquí a un valor determinado mediante medición con un electrodo de vidrio empleando un pehachímetro comercial calibrado con soluciones tamponadoras acuosas de pH conocido para medir soluciones acuosas diluidas. Este pH aparente difiere del pH teórico, es decir, el logaritmo negativo de la actividad de iones hidrógeno, en un valor teórico 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 preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 3,5, de forma particularmente preferible en el intervalo de 2,0 a 3,0. El pH aparente se puede mantener en este intervalo mediante la adición de ácido, preferiblemente ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o mediante la adición de base, preferiblemente solución acuosa de hidróxido sódico. Ajustar el pH aparente en el intervalo preferido proporciona alta selectividad para 1,2-propanodiol y evita enriquecer el óxido de propeno en la fase acuosa, lo que simplifica la posterior separación de propilenglicoles de la fase acuosa.

La reacción se efectúa preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 50 a 110°C, más preferiblemente de 60 a 100°C y de forma particularmente preferible de 70 a 90°C. La presión de reacción es preferiblemente superior a la presión de vapor de propeno a la temperatura de reacción para asegurar que la mayoría del propeno esté presente en la fase orgánica líquida de la mezcla líquida.

La reacción de la etapa e) se puede llevar a cabo con o sin la adición de un disolvente orgánico. La reacción se efectúa preferiblemente en presencia de al menos un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición de más de 100°C, preferiblemente más de 120°C, que tiene una solubilidad en agua de menos de 250 mg/kg a 20°C. Son adecuados como disolventes alcoholes que tienen uno o más grupos hidroxilo, éteres, ésteres, cetonas e hidrocarburos aromáticos alquilados. Añadir un disolvente puede mejorar la extracción de una sal formada por el heteropolitungstato y el catalizador de transferencia de fase en la fase orgánica. Preferiblemente, la cantidad de disolvente orgánico se selecciona para proporcionar una proporción de disolvente orgánico en la fase orgánica durante la reacción en el intervalo de 10 a 90% en peso.

En una realización preferida, el disolvente comprende un hidrocarburo aromático alquilado que tiene de 8 a 12 átomos de carbono. Hidrocarburos aromáticos alquilados adecuados son, por ejemplo, 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. Preferiblemente, se usan como disolvente mezclas de hidrocarburos que comprenden más de 50% en peso, de forma particularmente preferible más de 80% en peso, de hidrocarburos aromáticos alquilados que tienen de 8 a 12 átomos de carbono. El uso de estos disolventes permite extraer la mayor parte de los peroxotungstatos en la fase orgánica de la mezcla de reacción y reciclarlos, lo que permite hacer funcionar el procedimiento sin la necesidad de recuperar heteropolitungstato de la fase acuosa de la mezcla de reacción de la etapa e). El catalizador de transferencia de fase, la relación molar de catalizador de transferencia de fase a heteropolitungstato, la relación molar del heteroátomo del heteropolitungstato al tungsteno, la relación molar de propeno a peróxido de hidrógeno y la cantidad de disolvente se seleccionan a continuación preferiblemente para transferir tanto como sea posible del tungsteno presente en la mezcla de reacción líquida a la fase orgánica. Si la etapa c) se lleva a cabo mediante un procedimiento de antraquinona usando una solución de trabajo que comprende una mezcla de alquilbencenos, la misma mezcla de alquilbencenos también se usa preferiblemente como disolvente en la etapa e), lo que reduce el número de recipientes de almacenamiento de disolvente necesarios para hacer funcionar el procedimiento.

El catalizador de transferencia de fase, el heteropolitungstato y el disolvente opcionalmente usado se pueden añadir en la etapa e) separadamente o en forma de mezclas que contienen dos o los tres de estos componentes. Preferiblemente, se usa un disolvente en la etapa e) y el catalizador de transferencia de fase y el heteropolitungstato se añaden disueltos en una fase orgánica que comprende el disolvente.

La reacción de la etapa e) se puede llevar a cabo discontinuamente o continuamente, prefiriéndose una reacción continua. La concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa se mantiene preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5% en peso, de forma particularmente preferible de 0,5 a 3% en peso. La concentración de peróxido de hidrógeno se puede ajustar en este intervalo mediante la selección apropiada de la temperatura de reacción, la relación molar de propeno a peróxido de hidrógeno y el tiempo de permanencia de la mezcla líquida en el reactor en el que tiene lugar la reacción. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción se ajusta preferiblemente para mantener una conversión de peróxido de hidrógeno en el intervalo de 80 a 99%.

Durante la reacción, la mezcla líquida se mezcla preferiblemente a fin de generar una gran superficie de contacto de fases entre la fase acuosa y la fase orgánica. Con este fin, la reacción preferiblemente se lleva a cabo continuamente en un reactor de tipo bucle que tiene partes internas fijas y la mezcla líquida se hace pasar a través del reactor de tipo bucle a un caudal que genere un flujo turbulento en las partes internas. Se pueden usar pantallas, elementos de mezclado estáticos, rellenos estructurados o rellenos aleatorios como partes internas para este fin. En combinación con estas partes internas o como alternativa, se pueden usar intercambiadores de calor, tales como intercambiadores de calor de platos o intercambiadores de calor de haz de tubos, en los que se genera un flujo turbulento, por ejemplo entre los platos de un intercambiador de calor de platos o en los tubos de un intercambiador de calor de haz de tubos.

Preferiblemente, la totalidad o una parte del calor de reacción generado en la etapa e) se retira mientras avanza la reacción, preferiblemente al enfriar la mezcla de reacción en un intercambiador de calor. Más preferiblemente, la reacción se lleva a cabo continuamente en un reactor de tipo bucle que comprende un intercambiador de calor dentro del bucle del reactor para enfriar la mezcla de reacción.

En la etapa f) del procedimiento de la invención, la mezcla de reacción de la etapa e) se separa en una fase acuosa (P_a) que comprende 1,2-propanodiol y una fase orgánica (P_o). La separación de la mezcla de reacción bifásica proporcionada por la etapa e) se lleva a cabo preferiblemente en un recipiente sedimentador. La mezcla de reacción bifásica se hace pasar preferiblemente a través de un elemento de coalescencia que comprende un relleno estructurado o un relleno aleatorio con una superficie humedecida por la fase dispersada de la mezcla bifásica a fin de alcanzar una separación más completa.

La etapa f) también comprende preferiblemente separar una corriente S8, que comprende propano y propeno con una cantidad combinada de propano y propeno de al menos 70% en peso, de la mezcla de reacción y reciclar la corriente S8 a la etapa d). La corriente S8 se separa preferiblemente de la fase orgánica (P_o), preferiblemente mediante una reducción de la presión. La separación de la corriente S8 comprende preferiblemente una separación de oxígeno, preferiblemente al añadir nitrógeno en una etapa de desorción de propeno y propano de la fase orgánica (P_o) mediante reducción de la presión, seguido por la compresión de la mezcla gaseosa resultante y la condensación de propeno y propano para proporcionar la corriente S8. La corriente S8 se combina preferiblemente con la corriente S4 antes de reciclarla a la etapa d). De este modo, una acumulación de propano en la fase orgánica de la mezcla de reacción de la etapa e) se puede controlar para una reacción continua.

En la etapa g) del procedimiento de la invención, la fase orgánica (P_o) separada en la etapa f) se recicla a la etapa e) de reacción. De ese modo, el óxido de propeno presente en la fase orgánica (P_o) se recicla a la etapa a) a fin de alcanzar una conversión completa de propeno en 1,2-propanodiol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Preferiblemente, el heteropolitungstato presente en la fase orgánica (P_o) se recicla a la etapa a), y se prefiere particularmente reciclar sustancialmente toda la mezcla de catalizadores que está presente en la fase orgánica a la etapa a). La fase orgánica (P_o) reciclada a la etapa a) contiene preferiblemente al menos una parte del propeno que no ha reaccionado en la etapa e) y preferiblemente todo el propeno que no ha reaccionado excepto la fracción contenida en una corriente de purga necesaria para purgar propano para controlar la acumulación de propano en la fase orgánica de la mezcla de reacción de la etapa e). Preferiblemente, la relación molar de la cantidad combinada de propeno alimentada a la etapa e) con la corriente S7 y con la fase orgánica (P_o) reciclada a la cantidad de peróxido de hidrógeno alimentada a la etapa e) con la corriente S5 está en el intervalo de 1,1:1 a 10:1.

En la etapa h) del procedimiento de la invención, el 1,2-propanodiol se separa de la fase acuosa (P_a) separada en la etapa f). El 1,2-propanodiol se separa preferiblemente mediante una secuencia de etapas de destilación. Preferiblemente, una secuencia de etapas de destilación como la descrita en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, edición en línea, entrada "Propanediols", página 4, DOI 10.1002/14356007.a22_163.pub2 se usa cuando un producto superior que comprende agua se separa de un producto inferior que comprende 1,2-propanodiol y dipropilenglicol en una serie de dos a cuatro etapas de destilación termointegradas, seguido por etapas de destilación al vacío sucesivas que proporcionan 1,2-propanodiol y dipropilenglicol como productos superiores y un producto inferior que contiene compuestos orgánicos y sales de punto de ebullición superior. A partir de este producto inferior, se puede recuperar tripropilenglicol como un producto superior en una etapa de destilación al vacío adicional.

En una realización preferida, la fase acuosa (P_a) se somete a un tratamiento de hidrogenación antes de que el 1,2-propanodiol se separe mediante destilación. La hidrogenación se lleva a cabo preferiblemente 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, donde se prefieren como materiales de soporte carbono activado, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 y silicatos de aluminio. Se da preferencia a catalizadores de hidrogenación que comprenden rutenio como metal activo. La

hidrogenación catalítica se lleva a cabo preferiblemente a una presión parcial de hidrógeno de 5 a 50 bar, preferiblemente de 5 a 35 bar, más preferiblemente de 7 a 30 bar, aún más preferiblemente de 8 a 25 bar, y una temperatura de 80°C a 140°C, preferiblemente de 90°C a 120°C. El catalizador de hidrogenación se puede usar como una suspensión o como un lecho fijo, prefiriéndose una hidrogenación en lecho percolador con un catalizador de lecho fijo. La hidrogenación puede prevenir problemas provocados por la descomposición de peróxido de hidrógeno, que no haya reaccionado en la etapa a), en la etapa d) de recuperación de 1,2-propanodiol y dipropilenglicol. La hidrogenación también convierte los subproductos 1-hidroperoxi-2-propanol, 2-hidroperoxi-1-propanol e hidroxiacetona formados en la etapa a) en 1,2-propanodiol y de ese modo mejora el rendimiento de 1,2-propanodiol.

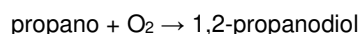
La figura ilustra para una realización preferida de la invención cómo se combinan las etapas del procedimiento de la invención.

La corriente S1 de alimentación se alimenta a un reactor (1) de deshidrogenación de propano donde el propano contenido en la corriente S1 se deshidrogena para proporcionar una corriente S2 de productos que comprende propano, propeno e hidrógeno. La corriente S2 se separa en una primera etapa de separación en un separador (2) de hidrógeno en una corriente S3 que consiste esencialmente en hidrógeno y una corriente S4 que comprende propano y propeno y preferiblemente que consiste esencialmente en propano y propeno. La corriente S4 se separa a continuación en una segunda etapa de separación en un fraccionador C3 (3) en una corriente S6 enriquecida en propano y una corriente S7 enriquecida en propeno. La corriente S6 enriquecida en propano se recicla al reactor (1) de deshidrogenación de propano.

La mayor parte de la corriente S3 se hace pasar al hidrogenador (5) de una unidad (4) para elaborar peróxido de hidrógeno mediante un procedimiento de antraquinona, donde el hidrógeno de la corriente S3 se hace reaccionar con oxígeno para dar el peróxido de hidrógeno. En el hidrogenador (5), la solución de trabajo del procedimiento de antraquinona se hidrogena con el hidrógeno de la corriente S3. La solución de trabajo hidrogenada se oxida a continuación con aire en el oxidador (6) del procedimiento de antraquinona para proporcionar una solución de trabajo oxidada que contiene peróxido de hidrógeno disuelto. El peróxido de hidrógeno se extrae de la solución de trabajo oxidada con agua en una columna (7) de extracción para proporcionar una corriente S5 que comprende peróxido de hidrógeno en la forma de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. La solución de trabajo extraída del procedimiento de antraquinona se seca en una secadora (8) y se recicla al hidrogenador (5).

La corriente S7 rica en propeno y la corriente S5 que comprende peróxido de hidrógeno se hacen pasar a un reactor (9) de oxidación de propeno en el que el propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en presencia de una mezcla de catalizadores que comprende un catalizador de transferencia de fase y un heteropolitungstato 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. La mezcla de reacción de la oxidación de propeno se separa en un separador (10) de fases en una fase acuosa (P_a), que comprende 1,2-propanodiol, y una fase orgánica (P_o), que comprende propeno sin reaccionar, producto intermedio de óxido de propeno no hidrolizado, catalizador de transferencia de fase, heteropolitungstato y, si se usa un disolvente en la oxidación de propeno, el disolvente. Una corriente S8 que comprende propeno y propano y que preferiblemente consiste esencialmente en propeno y propano se separa de la fase orgánica (P_o) en una unidad (11) de purga de propano y se recicla al fraccionador (3) C3. La fase orgánica (P_o), de la que se ha purgado algo del propeno y propano disueltos, se recicla al reactor (9) de oxidación de propeno. La fase acuosa (P_a) se hace pasar a un reactor (12) de hidrogenación en el que se hidrogena para retirar peróxido de hidrógeno sin reaccionar y para convertir los subproductos hidroxiacetona e hidroperoxipropanol en 1,2-propanodiol. La hidrogenación se puede llevar a cabo con hidrógeno proporcionado por el separador (2) de hidrógeno. El 1,2-propanodiol se separa de la fase acuosa (P_a) hidrogenada en una unidad (13) de separación que preferiblemente comprende una serie de columnas de destilación. El agua separada de la fase acuosa (P_a) hidrogenada se puede hacer pasar como extractante a la columna (7) de extracción de la unidad (4) para elaborar peróxido de hidrógeno mediante un procedimiento de antraquinona.

El procedimiento de la invención puede convertir propano en 1,2-propanodiol con una eficacia atómica óptima debido a que la estequiometría global del procedimiento es



Lista se signos de referencia:

- 1 Reactor de deshidrogenación de propano
- 2 Separador de hidrógeno
- 3 Fraccionador C3
- 4 Unidad para elaborar peróxido de hidrógeno mediante un procedimiento de antraquinona
- 5 Hidrogenador

	6	Oxidador
	7	Columna de extracción
5	8	Secadora
	9	Reactor de oxidación de propeno
10	10	Separador de fases
	11	Unidad de purga de propano
	12	Reactor de hidrogenación
15	13	Unidad de separación de 1,2-propanodiol
	14	Aire
20	15	1,2-Propanodiol
	16	Agua

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar 1,2-propanodiol que comprende:

a) una etapa de deshidrogenación de una corriente S1 de alimentación que comprende propano, que proporciona una corriente S2 de productos que comprende propano, propeno e hidrógeno;

5 b) una primera etapa de separación para separar la corriente S2 en una corriente S3 que consiste esencialmente en hidrógeno y una corriente S4 que comprende propano y propeno con una cantidad combinada de propano y propeno de al menos 95% en peso;

c) una etapa de hacer reaccionar la totalidad o una parte de la corriente S3 con oxígeno, que proporciona una corriente S5 que comprende peróxido de hidrógeno;

10 d) una segunda etapa de separación para separar la corriente S4 en una corriente S6 enriquecida en propano y una corriente S7 enriquecida en propeno;

15 e) una etapa de hacer reaccionar la totalidad o una parte de la corriente S7 con la corriente S5 en presencia de una mezcla de catalizadores 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, donde el término "pH aparente" se refiere a un valor determinado mediante medición con un electrodo de vidrio empleando un pehachímetro comercial calibrado con solución tamponadora acuosa de pH conocido para medir soluciones acuosas diluidas;

f) una tercera etapa de separación para separar la mezcla de reacción de la etapa e) en una fase acuosa (P_a) que comprende 1,2-propanodiol y una fase orgánica (P_o);

20 g) una etapa de reciclado de la fase orgánica (P_o) separada en la etapa f) a la etapa e) de reacción;

h) y una cuarta etapa de separación para separar 1,2-propanodiol de la fase acuosa (P_a) separada en la etapa f).

2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la etapa c) comprende las etapas de

25 (a) hidrogenar una solución de trabajo que comprende una alquilantraquinona y/o una alquiltetrahidroantraquinona y al menos un disolvente para dicha alquilantraquinona y/o alquiltetrahidroantraquinona con la corriente S3 en presencia de un catalizador de hidrogenación para proporcionar una solución de trabajo hidrogenada,

(b) oxidar la solución de trabajo hidrogenada de la etapa c1) con un gas que comprende oxígeno molecular para proporcionar una solución de trabajo oxidada que contiene peróxido de hidrógeno disuelto; y

(c) extraer la solución de trabajo oxidada de la etapa c2) con un extractante acuoso para proporcionar la corriente S5 como un extracto que comprende agua y de 15 a 50% en peso de peróxido de hidrógeno.

30 3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, donde la corriente S6 separada en la etapa d) se recicla a la etapa a).

35 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la etapa f) comprende separar una corriente S8 que comprende propano y propeno con una cantidad combinada de propano y propeno de al menos 70 % en peso de la mezcla de reacción y la corriente S8 se recicla a la segunda etapa de separación d).

5. El procedimiento según la reivindicación 4, donde la corriente S8 se combina con la corriente S4 antes de reciclarla a la etapa d).

40

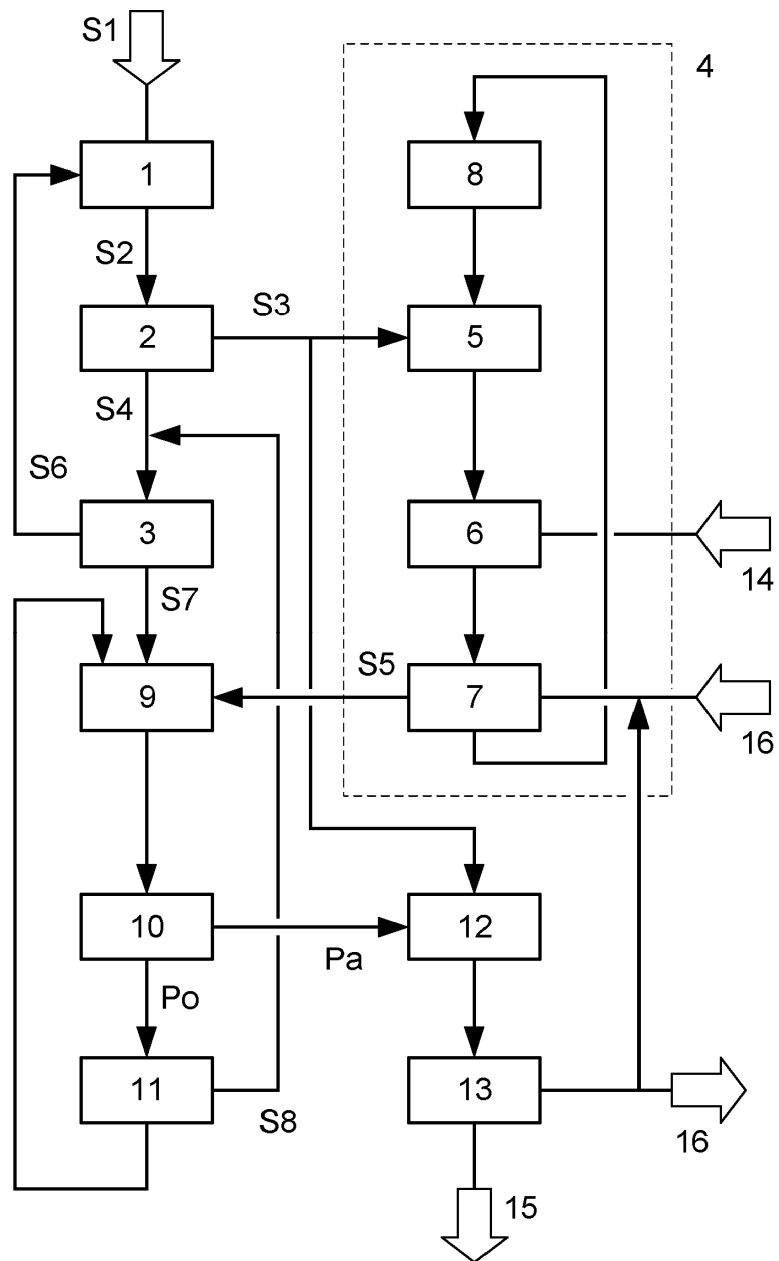


FIG.1