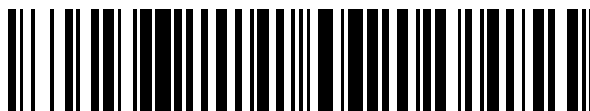


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 802**

51 Int. Cl.:

C07C 29/48 (2006.01)

C07C 29/88 (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 20203037 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2022** **EP 3988531**

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:
01.12.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WIEDERHOLD, HOLGER y
BOLZ, DAVID

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 929 802 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 invención se refiere a un método para la preparación de 1,2-propanodiol mediante la reacción de propeno con peróxido de hidrógeno.

Antecedentes de la invención

10 En un procedimiento bien establecido utilizado en la industria, 1,2-propanodiol se prepara haciendo reaccionar óxido de propeno con agua. El óxido de propeno puede prepararse industrialmente utilizando 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. Luego, el óxido de propeno se aísla y purifica antes de la etapa de hacerlo reaccionar con agua para producir 1,2-propanodiol.

15 El documento WO 2017/089075 describe 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, en el que 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 en la reacción del etapa a) y d) separar 1,2-propanodiol de la fase acuosa separada en la etapa b).

20 En el método descrito en el documento WO 2017/089075, el ácido fórmico y el ácido acético se forman en la etapa de reacción a) en una reacción secundaria por escisión de 1,2-propanodiol (MPG) en formaldehído y acetaldehído y la posterior oxidación de formaldehído en ácido fórmico y acetaldehído a ácido acético. El ácido acético y el ácido fórmico estarán presentes en la fase acuosa de la mezcla de reacción y se acumularán en la fracción de 1,2-propanodiol en etapas de destilación posteriores para recuperar 1,2-propanodiol (MPG). Esto complica la purificación de 1,2-propanodiol y otros productos valiosos tales como dipropilenglicol (DPG) y tripropilenglicol (TPG). Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un método para la preparación de 1,2-propanodiol en el que se simplifique la purificación de los productos valiosos.

Sumario de la invención

30 El autor de la presente invención ha encontrado ahora que 1,2-propanodiol con un contenido menor de ácido fórmico y ácido acético se puede recuperar de la fase acuosa de la mezcla de reacción obtenida por el método conocido del documento WO 2017/089075 ajustando el pH aparente de la fase acuosa separada a un valor de al menos 9 antes de recuperar el 1,2-propanodiol por destilación.

Por lo tanto, 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 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, en donde la expresión "pH aparente" aquí se refiere a un valor determinado por medición con un electrodo de vidrio que emplea un peachímetro comercial calibrado con soluciones tampón acuosas de pH conocido para medir soluciones acuosas diluidas;
- 40 b) separar la mezcla de reacción en una fase acuosa (P_a) que comprende 1,2-propanodiol y una fase orgánica (P_o);
- c) reciclar al menos una parte de la fase orgánica (P_o) separada a la etapa de reacción a); y
- d) recuperar 1,2-propanodiol y dipropilenglicol de la fase acuosa (P_a) separada;

en el que en la etapa d) el 1,2-propanodiol se separa de la fase acuosa (P_a) por destilación y el pH aparente de la fase acuosa (P_a) separada se ajusta a un valor de al menos 9 antes de la destilación.

Descripción detallada de la invención

45 En el método de la presente invención, el propeno se hace reaccionar en una etapa a) con peróxido de hidrógeno 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.

El propeno se puede utilizar en forma pura o en una mezcla con propano, en donde la proporción de propano puede ser de hasta 20 % en moles. La proporción de propano en el propeno utilizado es preferiblemente inferior a 5 % en moles. El propeno se emplea preferiblemente en un exceso molar respecto al peróxido de hidrógeno, preferiblemente en una relación molar de propeno a peróxido de hidrógeno de 1,1:1 a 10:1.

- 5 Peróxido de hidrógeno se utiliza preferiblemente en forma de una solución acuosa, preferiblemente con un contenido de peróxido de hidrógeno de 10 a 80 % en peso, de manera particularmente preferida de 30 a 70 % en peso. Se puede utilizar cualquier calidad comercialmente disponible de soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno. También se puede utilizar un producto de peróxido de hidrógeno bruto obtenido en la fase de extracción del proceso de antraquinona para producir peróxido de hidrógeno.
- 10 La mezcla de catalizadores utilizada en la etapa a) comprende un heteropolitungstato. El heteroátomo es preferiblemente fósforo o arsénico y es de manera particularmente preferida fósforo, es decir, el heteropolitungstato es de manera particularmente preferida un politungstofosfato. Los heteropolitungstatos son bien conocidos por una persona experta en la técnica. Los politungstofosfatos preferidos tienen una relación molar de fósforo a tungsteno en el intervalo de 1:2 a 1:12.
- 15 El politungstofosfato se genera preferentemente *in situ* mediante la combinación de ácido fosfórico y tungstato de sodio, lo que se puede llevar a cabo en la propia mezcla de reacción líquida o antes de añadir el politungstofosfato a la mezcla de reacción líquida. El ácido fosfórico y el tungstato de sodio 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 heteropolitungstato reacciona con peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción líquida para formar peroxotungstatos y peroxotungstofosfatos, 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 son presumiblemente las especies catalíticamente activas para oxidar el propeno.
- 20

La mezcla de catalizadores utilizada 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 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 de carga única o un compuesto que forma un catión de carga única en la fase acuosa. Son adecuados como catalizadores de transferencia de fase las aminas terciarias, las sales de amonio terciario y cuaternario y las sales de fosfonio cuaternario. Contraiones adecuados para las sales de amonio terciario y cuaternario son los aniones cloruro, bromuro, nitrato, sulfato, hidrógeno fosfato, dihidrógeno fosfato, sulfonato de metilo, sulfato de metilo y sulfato de etilo. El catalizador de transferencia de fase se utiliza 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 manera particularmente preferible de 0,4:1 a 1:1, en que 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.

25

30

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 metiltributilamonio y sales de metiltrioctilamonio. Más preferiblemente, el catalizador de transferencia de fase comprende un ion de amonio terciario o cuaternario que tiene la estructura $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{NR}^4+$, en donde R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y cada uno se selecciona 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).

35

40

En otra realización preferida, el catalizador de transferencia de fase comprende al menos una sal que tiene un ion amonio terciario o cuaternario de estructura $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{NR}^4+$, en que 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 alqueno 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 las sales de amonio cuaternario con sulfato de metilo como contraión, en que R^2 es un grupo metilo y R^5 es un grupo alquilo lineal o un grupo alqueno. Particularmente preferidas son las sales

45

50

55

60

(CH_3)₃N⁺CH₂CH₂O(C=O)R⁵ CH₃OSO₃⁻, (CH_3)₂N⁺(CH₂CH₂OH)(CH₂CH₂O(C=O)R⁵) CH₃OSO₃⁻,
 (CH_3)₂N⁺(CH₂CH₂O(C=O)R⁵)₂ CH₃OSO₃⁻, CH₃N⁺(CH₂CH₂OH)₂(CH₂CH₂O(C=O)R⁵) CH₃OSO₃⁻,
 CH₃N⁺(CH₂CH₂OH)(CH₂CH₂O(C=O)R⁵)₂ CH₃OSO₃⁻, CH₃N⁺(CH₂CH₂O(C=O)R⁵)₃ CH₃OSO₃⁻,
 (CH_3)₃N⁺CH₂CH(CH₃)O(C=O)R⁵ CH₃OSO₃⁻, (CH_3)₂N⁺(CH₂CH(CH₃)OH)(CH₂CH(CH₃)O(C=O)R⁵) CH₃OSO₃⁻
 y (CH_3)₂N⁺(CH₂CH(CH₃)O(C=O)R⁵)₂ CH₃OSO₃⁻, en que R^5 es en cada caso un grupo alquilo lineal o un grupo alqueno que tiene de 11 a 21 carbonos átomos. La más preferida es la sal (CH_3)₂N⁺(CH₂CH(CH₃)O(C=O)R⁵)₂ CH₃OSO₃⁻, 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 pueden prepararse esterificando 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 pueden introducirse en una

planta de tratamiento biológico sin tratamiento previo adicional. Las sales con metilsulfato como anión también son menos corrosivas que los haluros de tetraalquilamonio.

5 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. La expresión "pH aparente" aquí se refiere a un valor determinado por medición con un electrodo de vidrio que emplea un peachimetro comercial calibrado con soluciones tampón 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 los iones hidrógeno, en un valor constante porque 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 manera 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 una base, preferiblemente solución acuosa de hidróxido de sodio. El ajuste del pH aparente en el intervalo preferido proporciona una alta selectividad para el 1,2-propanodiol y evita el enriquecimiento de óxido de propeno en la fase acuosa, lo que simplifica la posterior separación de propilenglicoles de la fase acuosa.

15 En la etapa de reacción a), la relación ponderal de peróxido de hidrógeno a agua alimentada a la etapa a) se ajusta preferiblemente al tiempo que se mantiene un exceso molar de propeno a peróxido de hidrógeno alimentado a la etapa a). La relación ponderal de peróxido de hidrógeno a agua se varía preferiblemente dentro del intervalo de 0,05 a 1,5, más preferiblemente de 0,10 a 0,7 y lo más preferiblemente de 0,15 a 0,45. La relación molar de propeno a peróxido de hidrógeno alimentado a la etapa a) es preferiblemente de 1,1:1 a 10:1, más preferiblemente de 1,2:1 a 4:1.

20 La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 50 a 110 °C, más preferiblemente de 60 a 100 °C y de manera particularmente preferida de 70 a 90 °C. La presión de reacción es preferiblemente más alta que la presión de vapor de propeno a la temperatura de reacción para asegurar que la mayor parte del propeno esté presente en la fase orgánica líquida de la mezcla líquida.

25 La reacción de la etapa a) se puede llevar a cabo con o sin adición de un disolvente orgánico. La reacción se realiza preferiblemente en presencia de al menos un disolvente orgánico que tenga un punto de ebullición superior a 100 °C, preferiblemente superior a 120 °C, que tenga una solubilidad en agua inferior a 250 mg/kg a 20 °C. Son adecuados como disolventes los alcoholes que tienen uno o varios grupos hidroxilo, éteres, ésteres, cetonas e hidrocarburos aromáticos alquilados. Añadir un disolvente puede mejorar la extracción de una sal formada del 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.

30 En una realización preferida, el disolvente orgánico comprende un éster metílico de ácido graso epoxidado. El éster metílico de ácido graso epoxidado puede formarse *in situ* en la mezcla de reacción de la etapa a) empleando un éster metílico de ácido graso con grupos de ácido graso insaturado que reacciona con peróxido de hidrógeno para formar el éster metílico de ácido graso epoxidado. Particularmente preferidos son los ésteres metílicos de ácidos grasos epoxidados que comprenden grupos de ácidos grasos que se originan a partir de aceites vegetales, en particular aceite de soja. Los ésteres metílicos de ácidos grasos epoxidados tienen la ventaja de que tienen una baja solubilidad en la fase acuosa.

35 En otra realización preferida, el disolvente comprende un hidrocarburo aromático alquilado que tiene 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 utilizan como disolvente mezclas de hidrocarburos que comprenden más de un 50 % en peso, de manera particularmente preferida más de un 80 % en peso de hidrocarburos aromáticos alquilados que tienen 8 a 12 átomos de carbono. El uso de estos disolventes permite extraer la mayor parte de los peroxotungstatos a la fase orgánica de la mezcla de reacción y reciclarlos, lo que permite hacer funcionar el proceso sin necesidad de recuperar heteropolitungstato de la fase acuosa de la mezcla de reacción de la etapa a). El catalizador de transferencia de fase, la relación molar del catalizador de transferencia de fase al heteropolitungstato, la relación molar de heteroátomo del heteropolitungstato al tungsteno, la relación molar de propeno al peróxido de hidrógeno y la cantidad de disolvente se seleccionan entonces preferiblemente para transferir la mayor cantidad posible del tungsteno presente en la mezcla de reacción líquida en la fase orgánica.

40 El catalizador de transferencia de fase, el heteropolitungstato y el disolvente utilizado opcionalmente 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. Preferiblemente, en la etapa a) se utiliza un disolvente y el catalizador de transferencia de fase y el heteropolitungstato se añaden disueltos en una fase orgánica que comprende el disolvente.

45 La reacción de la etapa a) se puede llevar a cabo por lotes o de forma continua, 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 manera particularmente preferida de 0,5 a 3 % en peso. La concentración de peróxido de hidrógeno se puede

ajustar en este intervalo mediante la selección adecuada 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 %.

5 Durante la reacción, la mezcla líquida se mezcla preferiblemente con el fin de generar una interfaz de fase grande entre la fase acuosa y la fase orgánica. Para este fin, la reacción se lleva a cabo preferiblemente de forma continua en un reactor de bucle que tiene componentes internos fijos en una sección tubular y la mezcla líquida se hace pasar a través del reactor de bucle con un caudal que genera un flujo turbulento en los componentes internos. Deflectores, elementos de mezcladura
10 estáticos, empaquetamientos estructurados o empaquetamientos aleatorios se pueden utilizar como componentes internos para este fin. En combinación con estos componentes internos o como alternativa, se pueden utilizar intercambiadores de calor, tales como intercambiadores de calor de placas o intercambiadores de calor de haz de tubos, en los que se genera un flujo turbulento, por ejemplo, entre las placas de un intercambiador de calor de placas o en los tubos de un intercambiador de calor de haz de tubos.

15 Preferiblemente, todo o una parte del calor de reacción generado en la etapa a) se elimina mientras transcurre la reacción, preferiblemente enfriando la mezcla de reacción en un intercambiador de calor. Más preferiblemente, la reacción se lleva a cabo de forma continua en un reactor de bucle que comprende un intercambiador de calor dentro del bucle del reactor para enfriar la mezcla de reacción.

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 de reacción
20 bifásica proporcionada por la etapa a) se lleva a cabo preferiblemente en un recipiente de decantación. La mezcla de reacción bifásica se hace pasar preferiblemente a través de un elemento coalescente que comprende un empaquetamiento estructurado o un empaquetamiento aleatorio con una superficie mojada por la fase dispersa de la mezcla bifásica con el fin de lograr una separación más completa.

La fase acuosa (P_a) comprende típicamente agua, peróxido de hidrógeno que no ha reaccionado y el producto de reacción
25 1,2-propanodiol. La fase acuosa también contiene típicamente dipropilenglicol y tripropilenglicol, así como subproductos de reacción, tales como 1-hidroperoxi-2-propanol y 2-hidroperoxi-1-propanol formados por reacción de óxido de propeno con peróxido de hidrógeno e hidroxiacetona formada por oxidación adicional de 1,2-propanodiol. Típicamente, la fase acuosa también puede comprender ácido fosfórico y sales de sodio del ácido fosfórico si en la etapa a) se utiliza un politungstato generado *in situ* mediante la combinación de ácido fosfórico y tungstato de sodio. La fase orgánica (P_o)
30 comprende propeno que no ha reaccionado y óxido de propeno que se forma como compuesto intermedio cuando el propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno y no ha sido hidrolizado a 1,2-propanodiol. La fase orgánica (P_o) también comprende típicamente una o más sales formadas por el 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, y disolvente orgánico, si se utiliza un disolvente orgánico que tiene una baja solubilidad en agua como se describe
35 más arriba.

En la etapa c) del método de la presente invención, al menos una parte de la fase orgánica (P_o) separada se recicla a la
etapa de reacción a). Con ello, el óxido de propeno presente en la fase orgánica (P_o) se recicla a la etapa a) con el fin de lograr 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
40 sustancialmente toda la mezcla de catalizadores que está presente en la fase orgánica a la etapa a).

La fase orgánica (P_o) separada de la mezcla de reacción líquida proporcionada por la etapa a) puede reciclarse a la etapa
a) sin tratamiento adicional. Si el propeno alimentado a la etapa a) contiene propano, se prefiere separar una corriente de propeno que no ha reaccionado de la fase orgánica en la etapa c) antes de que la fase orgánica se recicle a la etapa a),
45 conteniendo la corriente separada de propeno que no ha reaccionado 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 que no ha reaccionado se puede hacer pasar a un separador C3 para separar propeno y propano y el propeno recuperado se puede reciclar a la etapa a).

Preferiblemente, la fase acuosa (P_a) obtenida en la etapa b) se procesa adicionalmente sin reciclar parte alguna de ella directa o indirectamente a la etapa a).

50 En una realización preferida, la fase acuosa (P_a) obtenida en la etapa b) se somete a un tratamiento de hidrogenación entre las etapas b) y d) antes de ajustar el pH aparente de la fase acuosa (P_a). La hidrogenación se lleva a cabo preferiblemente utilizando 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 activado, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 y silicatos de aluminio se prefieren como materiales de soporte. Se da preferencia a los catalizadores de hidrogenación que comprenden rutenio
55 como metal activo. La hidrogenación catalítica se lleva a cabo preferiblemente a una presión de hidrógeno parcial de 5 a 50 bares, preferiblemente de 5 a 35 bares, más preferentemente de 7 a 30 bares, incluso más preferentemente de 8 a 25 bares, y una temperatura de 80 °C a 140 °C, preferiblemente de 90 °C a 120 °C. El catalizador de hidrogenación se puede

utilizar como una suspensión o como un lecho fijo, prefiriéndose una hidrogenación en lecho percolador con un catalizador de lecho fijo. La hidrogenación puede evitar problemas provocados por la descomposición del peróxido de hidrógeno, que no ha 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 con ello mejora el rendimiento de 1,2-propanodiol.

El pH aparente de la fase acuosa (P_a) separada en la etapa b) se ajusta luego a un valor de al menos 9 antes de recuperar el 1,2-propanodiol de la fase acuosa (P_a) por destilación en la etapa d) del método de la invención. La expresión "pH aparente" aquí tiene el mismo significado que se definió arriba con respecto al pH aparente de la fase acuosa en la etapa de reacción a). Preferiblemente, el pH aparente de la fase acuosa (P_a) separada se ajusta para que esté en el intervalo de 10 a 14, preferiblemente de 11 a 14, más preferiblemente de 12 a 13,5 antes de la destilación. Si la fase acuosa (P_a) se somete a un tratamiento de hidrogenación como se describe arriba, el pH aparente se ajusta después del tratamiento de hidrogenación.

Se puede utilizar cualquier base adecuada con el fin de ajustar el pH aparente de la fase acuosa (P_a) separada. Preferiblemente, el pH aparente de la fase acuosa (P_a) separada se ajusta añadiendo un hidróxido de metal alcalino o un carbonato de metal alcalino, preferiblemente hidróxido de sodio, a la fase acuosa (P_a).

En la etapa d) del método de la presente invención, 1,2-propanodiol se recupera de la fase acuosa (P_a) opcionalmente hidrogenada por destilación. Preferiblemente, 1,2-propanodiol y propilenglicoles superiores, tales como dipropilenglicol y tripropilenglicol, se recuperan mediante una secuencia de etapas de destilación. Preferiblemente, se utiliza una secuencia de etapas de destilación como se describe en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, edición en línea, entrada "Propanodiol", página 4, DOI 10.1002/14356007.a22_163.pub2, en que se separa un producto de cabeza que comprende agua de un producto de fondo que comprende 1,2-propanodiol y propilenglicoles superiores en una serie de dos a cuatro etapas de destilación integradas, seguidas de una etapa de destilación al vacío que proporciona 1,2-propanodiol como el producto de cabeza y un producto de fondo que contiene compuestos orgánicos de ebullición más alta y sales. A partir de este producto de fondo, el dipropilenglicol y el tripropilenglicol pueden recuperarse como productos de cabeza en etapas posteriores de destilación al vacío.

El ajuste del pH aparente de la fase acuosa (P_a) separada antes de recuperar el 1,2-propanodiol por destilación reduce la cantidad de productos secundarios no deseados ácido fórmico y ácido acético en el producto de cabeza que comprende 1,2-propanodiol.

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

Ejemplo

500 g de la fase acuosa separada de una mezcla de reacción de hacer reaccionar propeno con una solución comercial de peróxido de hidrógeno que contiene nitrato de sodio en presencia de un disolvente de alquilbencenos C10 y un sistema catalítico obtenido al combinar ácido fosfórico, tungstato de sodio dihidrato y metilsulfato de metiltri(octil/decil)amonio se cargaron en un autoclave de cesta giratoria de 1 l que contenía 75 g de un 2 % en peso de rutenio sobre catalizador soportado en carbono activado en la cesta giratoria. El autoclave se purgó con nitrógeno, se presurizó con hidrógeno a 0,6 MPa y se calentó a 90 °C. A continuación, el autoclave se presurizó adicionalmente con hidrógeno a 1,6 MPa, se puso en marcha el agitador y se llevó a cabo la hidrogenación a 90 °C y una presión de hidrógeno de 1,6 MPa durante 3,5 h con la cesta girando. La fase acuosa tenía un pH aparente de aproximadamente 7 después de la hidrogenación. El pH aparente de la fase acuosa hidrogenada se ajustó a un valor de 13 mediante la adición de hidróxido de sodio.

Un lote de 59,4 g de la fase acuosa hidrogenada se destiló en una microcolumna de banda giratoria NORMAG que tenía una capacidad de separación de 50 platos teóricos para una mezcla de ensayo de n-heptano/metilciclohexano. Se recogió una primera fracción de 33,9 g partiendo de 50 mbar y una temperatura de fondo de 87 °C y hasta una temperatura de fondo de 102 °C a una presión de 25 mbar. Luego se recogió una segunda fracción de 5,8 g y una tercera fracción de 3,4 g a una temperatura de fondo de 103 °C y una presión de 25 mbar y una cuarta fracción de 1,8 g hasta una temperatura final de fondo de 131 °C a 25 mbar. Las fracciones se analizaron en cuanto a productos orgánicos por CG capilar (columna CP-WAX-52 CB de 25 m de Agilent, gas portador He, programa de temperatura a partir de 50 °C con rampas de 20 K/min a 90 °C, 10 K/min a 220 °C y 5 K/min a 235 °C, detector FID) y en cuanto a formiato por cromatografía iónica con un detector de la conductividad (columna Metrohm A Supp 5-250 (poli(alcohol vinílico) con grupos amonio cuaternario), eluyente acuoso 0,5 ml/min con 1 mmol/l de NaHCO_3 y 3,2 mmol/l de Na_2CO_3 , regenerante supresor acuoso con 100 mmol/l de ácido sulfúrico y 20 mmol/l de ácido oxálico). Los datos del análisis se dan en la Tabla 1 y demuestran que esencialmente no se destiló ácido acético y solo una pequeña cantidad de ácido fórmico con el 1,2-propanodiol.

ES 2 929 802 T3

Tabla 1

Composición de la alimentación por destilación y fracciones obtenidas (todos los valores en % en peso, excepto con respecto a las áreas pico para formiato)						
	MPG ¹	DPG ²	TPG ³	Hidroxi acetona	Ácido acético	Formiato
Alimentación	20,1	2,9	0,3	0,1	0,1	5180
Fracción 1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17
Fracción 2	65,0	0,0	0,0	0,0	0,0	52
Fracción 3	91,5	0,0	0,0	0,0	0,0	21
Fracción 4	88,5	0,1	0,0	0,0	0,0	180
¹ 1,2-propanodiol ² dipropilenglicol ³ tripropilenglicol						

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de 1,2-propanodiol, que comprende:
- 5 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 en una mezcla de reacción líquida que comprende una fase acuosa con un pH aparente máximo de 6 y una fase orgánica;
- b) separar la mezcla de reacción en una fase acuosa (P_a) que comprende 1,2-propanodiol y una fase orgánica (P_o);
- c) reciclar al menos una parte de la fase orgánica (P_o) separada a la etapa de reacción a); y
- 10 d) recuperar 1,2-propanodiol de la fase acuosa (P_a) separada;
- en el que en la etapa d) el 1,2-propanodiol se separa de la fase acuosa (P_a) por destilación y el pH aparente de la fase acuosa (P_a) separada se ajusta a un valor de al menos 9 antes de la destilación, en donde el término "pH aparente" aquí se refiere a un valor determinado por medición con un electrodo de vidrio que emplea un peachímetro comercial calibrado con solución tampón acuosa de pH conocido para medir soluciones acuosas diluidas.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que el pH aparente de la fase acuosa (P_a) separada se ajusta para que esté en el intervalo de 10 a 14, preferiblemente de 11 a 14, más preferiblemente de 12 a 13,5 antes de la destilación.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el pH aparente de la fase acuosa (P_a) separada se ajusta añadiendo un hidróxido de metal alcalino o un carbonato de metal alcalino, preferiblemente hidróxido de sodio, a la fase acuosa (P_a).
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la destilación se realiza como una destilación multietapa, en la que en la primera etapa se separa agua como producto de cabeza y el producto de fondo se somete a una segunda etapa de destilación en la que el producto de fondo de la primera etapa se separa en un producto de cabeza que comprende 1,2-propanodiol y un producto de fondo.
5. El método de la reivindicación 4, en el que el producto de fondo de la segunda etapa de destilación se somete a al menos una etapa de destilación adicional.
- 25 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa d), antes de ajustar el pH aparente de la fase acuosa (P_a) separada, esta fase acuosa (P_a) se somete a hidrogenación catalítica.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa a) se lleva a cabo de forma continua y en la etapa a) la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa es de 0,1 a 5 % en peso.
- 30 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la etapa a) se lleva a cabo de forma continua en un reactor de bucle que comprende componentes internos fijos en una sección tubular y la mezcla de reacción líquida se hace pasar a través del reactor a un caudal suficiente para proporcionar un flujo turbulento en dichos componentes internos.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa a) se lleva a cabo en presencia de ácido fosfórico.
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el heteropolitungstato es un politungstofosfato, preferiblemente formado in situ a partir de ácido fosfórico y tungstato de sodio.
- 35 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la fase orgánica en la etapa a) comprende un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición de más de 100 °C a presión atmosférica y una solubilidad en agua a 20 °C de menos de 250 mg/kg, seleccionándose el disolvente orgánico preferiblemente de hidrocarburos aromáticos alquilados que tienen de 8 a 12 átomos de carbono.
- 40 12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que 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.
- 45 13. El método de la reivindicación 12, en el que 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 cada uno se selecciona de grupos alquilo que tienen de 8 a 10 átomos de carbono y R^4 es hidrógeno o metilo.