

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 166**

51 Int. Cl.:

**C07C 29/76** (2006.01)

**C07C 29/10** (2006.01)

**C07C 29/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.11.2016 PCT/EP2016/076270**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.06.2017 WO17089075**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2016 E 16794962 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3380448**

54 Título: **Procedimiento para la producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno y peróxido de hidrógeno**

30 Prioridad:

**25.11.2015 EP 15196268**

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

**19.03.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 749 166 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno y peróxido de hidrógeno

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno y peróxido de hidrógeno, que no requiere aislamiento ni purificación de óxido de propeno.

- 5 El 1,2-propanodiol se produce técnicamente mediante reacción de óxido de propeno con agua. El óxido de propeno se produce técnicamente mediante epoxidación de propeno. En el procedimiento establecido se aísla y se purifica óxido de propeno a partir de la mezcla de reacción de epoxidación antes de transformarse en 1,2-propanodiol.

10 En la producción de óxido de propeno según el procedimiento HPPO, en el que se hacen reaccionar propeno y peróxido de hidrógeno en presencia de un silicato de titanio en metanol como disolvente, se obtienen 1,2-propanodiol y monometiléter de 1,2-propanodiol como productos secundarios. En el documento WO 04/009568 se propone producir un óxido de propeno bruto con un contenido de 95 a 99 % a partir de la mezcla de reacción del procedimiento HPPO mediante destilación, hacer reaccionar con agua para dar 1,2-propanodiol sin purificación posterior, y purificar éste con el producto secundario 1,2-propanodiol separado del producto de cola de destilación. También en este procedimiento se aísla óxido de propeno y se hace reaccionar para dar 1,2-propanodiol en un reactor separado.

15 J. Guojie et al. describen en Chinese Journal of Catalysis 26 (2005) 1005-1010 la epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un wolframato de heteropolifosfato amónico cuaternario como catalizador en una mezcla de reacción bifásica con  $\text{CHCl}_3$  o una mezcla de tolueno y fosfato de tributilo como disolvente. Para la mejora de la selectividad de óxido de propeno se añaden  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  o  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  como aditivo. Sin adición de aditivo se obtiene más 1,2-propanodiol que óxido de propeno, con selectividades para 1,2-propanodiol de 41,2 y 56,3 %.

20 J. Kaur et al. describen en Catal. Commun. 5 (2004) 709-713 la epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de peroxopoliwolframato metiltriocilamónico. La epoxidación se realiza en una microemulsión producida mediante adición del tensioactivo Brij® 30 o en un sistema bifásico con 1,2-dicloroetano como disolvente. Para el sistema bifásico se separan las fases para la reutilización del catalizador, se extrae la fase orgánica con agua y se elimina óxido de propeno y propeno no transformado mediante lavado con nitrógeno a 60°C. Con el fin de recuperar el catalizador, para la microemulsión se propone una ultrafiltración por membrana para la separación de catalizador y agua.

25 S. R. Chowdhury et al., Chem. Eur. J. 12 (2006) 3061-3066 describen una epoxidación de cicloocteno con peróxido de hidrógeno en presencia de  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3]_{12}[\text{WZn}_3(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  como catalizador y tolueno como disolvente con separación de catalizador mediante filtración a través de membranas de óxido de aluminio con radios de poro medios de 2,3 nm y 4,3 nm. Con la membrana de óxido de aluminio con un radio de poro medio de 2,3 nm se separó también  $\text{Na}_{12}[\text{WZn}_3(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$  a partir de una disolución acuosa.

S. S. Luthra et al., J. Membr. Sci. 201 (2002) 65-75 describen la separación de catalizadores de transferencia de fases bromuro de tetra-n-butilamonio y bromuro de tetra-n-octilamonio a partir de tolueno mediante nanofiltración.

35 El documento US 4 308 409 da a conocer igualmente un procedimiento para la producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno.

40 Ahora se descubrió que se puede transformar propeno con peróxido de hidrógeno en rendimientos y selectividades elevados en una etapa en 1,2-propanodiol si la reacción se realiza con una combinación de un catalizador de transferencia de fases y un heteropoliwolframato en una mezcla de reacción con dos fases líquidas, el pH de la fase acuosa se mantiene por debajo de 6, el óxido de propeno contenido en la fase orgánica de la mezcla de reacción se recircula al reactor, y se separa 1,2-propanodiol de la fase acuosa. Por consiguiente, es objeto de la invención un procedimiento para la producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno y peróxido de hidrógeno, que comprende los pasos

- 45 a) reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de una mezcla de catalizadores que comprende un catalizador de transferencia de fases y un heteropoliwolframato, realizándose la reacción en una mezcla líquida que comprende una fase acuosa con un pH como máximo de 6 y una fase orgánica,  
 b) separación de la mezcla bifásica del paso a) en una fase acuosa P1 y una fase orgánica P2,  
 c) recirculación del óxido de propeno separado, contenido en la fase orgánica P2, en la reacción del paso a), y  
 d) separación de 1,2-propanodiol de la fase acuosa P1 separada en el paso b).

En el procedimiento según la invención, en el paso a) se hace reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de una mezcla de catalizadores, que comprende un catalizador de transferencia de fases y un heteropoliwolframato. La reacción se realiza en una mezcla líquida que comprende dos fases líquidas, una fase acuosa y una fase orgánica.

- 5 Se puede emplear propeno en forma pura o en mezcla con propano, pudiendo ascender la proporción de propano hasta 20 % en moles. La proporción de propano en el propeno empleado asciende preferentemente a menos de 5 % en moles.

10 Preferentemente se emplea peróxido de hidrógeno en forma de una disolución acuosa, preferentemente con un contenido en peróxido de hidrógeno de 10 a 80 % en peso, de modo especialmente preferente con un contenido en peróxido de hidrógeno de 30 a 70 % en peso. En el procedimiento según la invención se puede emplear el producto bruto peróxido de hidrógeno, que se obtiene en el procedimiento de antraquinona para la producción de peróxido de hidrógeno en la etapa de extracción.

15 La fase acuosa contiene agua, peróxido de hidrógeno no transformado y 1,2-propanodiol formado. La fase orgánica contiene propeno y óxido de propeno formado como producto intermedio, y además puede contener propano procedente del propeno empleado. La fase orgánica puede contener adicionalmente un disolvente no miscible con agua.

20 La mezcla de catalizadores empleada en el procedimiento según la invención comprende un heteropoliwolframato, siendo el heteroátomo preferentemente fósforo o arsénico, y de modo especialmente preferente fósforo, es decir, de modo especialmente preferente siendo el heteropoliwolframato un poliwolframatofosfato. Los heteropoliwolframatos son conocidos por el especialista del estado de la técnica. Los más preferentes son poliwolframatofosfatos con una proporción molar de fósforo respecto a wolframio en el intervalo de 1:2 a 1:12. Preferentemente se genera poliwolframatofosfato en la mezcla líquida en el paso a) in situ a partir de ácido fosfórico y wolframato sódico, empleándose ácido fosfórico y wolframato sódico preferentemente con una proporción molar de fósforo respecto a wolframio en el intervalo de 1:2 a 10:1, y de modo especialmente preferente de 4:1 a 8:1. A partir de un poliwolframatofosfato se forman peroxowolframatos y peroxowolframatofosfatos en la fase acuosa con peróxido de hidrógeno, a modo de ejemplo  $\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4^{3-}$  y  $\text{HPO}_4\text{MO}(\text{O}_2)_2^{2-}$ , así como sus formas protonadas parcialmente.

30 La mezcla de catalizadores empleada en el procedimiento según la invención comprende además un catalizador de transferencia de fases. El catalizador de transferencia de fases comprende un catión o un compuesto que forma un catión en la fase acuosa, pudiendo formar el catión una sal soluble en la fase orgánica con un peroxowolframato o heteropoliperoxowolframato. El catalizador de transferencia de fases comprende preferentemente un catión de carga simple o un compuesto que forma un catión de carga simple en la fase acuosa. Como catalizador de transferencia de fases son apropiadas sales amónicas cuaternarias, aminas terciarias o sales de fosfonio cuaternarias. Sales amónicas cuaternarias apropiadas son sales tetraalquilamónicas con un total de al menos 12 átomos de carbono en los grupos alquilo, a modo de ejemplo sales dodeciltrimetilamónicas, sales hexadeciltrimetilamónicas, sales octadeciltrimetilamónicas, sales metiltributilamónicas y sales metiltrioctilamónicas. Son apropiadas sales amónicas cuaternarias con aniones mono- o divalentes, a modo de ejemplo cloruro, bromuro, nitrato, sulfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, sulfonato de metilo, sulfato de metilo y sulfato de etilo. Son aminas terciarias apropiadas dodecildimetilamina, hexadecildimetilamina, octadecildimetilamina, tributilamina y trioctilamina. El catalizador de transferencia de fases se emplea preferentemente en una cantidad que proporciona en la mezcla líquida una proporción molar de catalizador de transferencia de fases respecto a wolframio en el intervalo de 0,2:1 a 3:1, y de modo especialmente preferente de 0,4:1 a 1:1, refiriéndose la proporción molar a los cationes o compuestos que forman cationes contenidos en el catalizador de transferencia de fases empleado, y a la cantidad empleada de wolframio.

45 En una forma de realización preferente, el catalizador de transferencia de fases comprende al menos una sal con un ion amónico terciario o cuaternario de la estructura  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ , donde  $\text{R}^1$  es un resto  $\text{Y-O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5$ , representando Y uno de los restos  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$  y siendo  $\text{R}^5$  un resto alquilo o resto alquenilo con 11 a 21 átomos de carbono, siendo  $\text{R}^2$  hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y siendo  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$ , independientemente entre sí,  $\text{R}^1$ , un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o Y-OH. Son preferentes sales amónicas cuaternarias con metilsulfato como anión, en las que  $\text{R}^2$  es un resto metilo y  $\text{R}^5$  es un resto alquilo lineal o un resto alquenilo. Son especialmente preferentes las sales  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5 \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5) \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5)_2 \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5) \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5)_2 \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5)_3 \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5 \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5) \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5)_2 \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ , en las que  $\text{R}^5$  es respectivamente un resto alquilo o resto alquenilo lineal con 11 a 21 átomos de carbono. La más preferente es la sal  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5)_2 \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$  en la que  $\text{R}^5$  es un resto alquilo o un resto alquenilo con 11 a 17 átomos de carbono. Los catalizadores de transferencia de fases de esta forma de realización

5 se pueden producir mediante esterificación de etanolamina, isopropanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, trietanolamina o triisopropanolamina con un ácido graso, y subsiguiente cuaternización con sulfato de dimetilo, y tienen, frente a sales tetraalquilamónicas, la ventaja de ser convenientemente biodegradables, y el agua residual producida en el procedimiento según la invención se puede alimentar a una instalación depuradora biológica sin tratamiento previo adicional. Con las sales preferentes con sulfato de metilo como anión se puede reducir además la corrosividad de la mezcla de reacción en comparación con halogenuros tetraalquilamónicos. En esta forma de realización, el catalizador de transferencia de fases se añade a la mezcla líquida de reacción, preferentemente mezclado con al menos un disolvente seleccionado a partir de etanol y 2-propanol. Mediante el empleo de este disolvente se puede dosificar mejor y distribuir en la mezcla líquida el catalizador de transferencia de fases.

10 El catalizador de transferencia de fases y el heteropoliwolframato se pueden alimentar a la reacción como mezcla, o por separado entre sí. El catalizador de transferencia de fases y el heteropoliwolframato se alimentan preferentemente por separado en el paso a).

15 La reacción de propeno con peróxido de hidrógeno se realiza a un pH de fase acuosa como máximo de 6. El pH de la fase acuosa se mantiene preferentemente en el intervalo de 1,0 a 3,5, de modo especialmente preferente en el intervalo de 2,0 a 3,0. En este caso, el pH se puede mantener en este intervalo mediante adición de ácido, preferentemente ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o mediante adición de base, preferentemente hidróxido sódico. En este caso, el concepto pH se refiere al valor de pH aparente medido con un electrodo de vidrio, calibrándose el electrodo de vidrio con disoluciones tampón acuosas. Mediante el ajuste de un pH en el intervalo preferente se puede alcanzar una selectividad elevada para 1,2-propanodiol e impedir una concentración de óxido de propeno en la fase acuosa, lo que simplifica la subsiguiente separación de 1,2-propanodiol de la fase acuosa.

20 La reacción de propeno con peróxido de hidrógeno se realiza preferentemente con un exceso molar de propeno, empleándose propeno preferentemente en una proporción molar de propeno respecto a peróxido de hidrógeno de 1,1:1 a 10:1.

25 La reacción se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo de 30 a 100 °C, de modo especialmente preferente 70 a 90 °C. La reacción se efectúa preferentemente a una presión que es más elevada que la presión de vapor de saturación de propeno a la temperatura de reacción, de modo que la mayor parte de propeno se presenta en la fase orgánica de la mezcla líquida.

30 La reacción de propeno con peróxido de hidrógeno se puede realizar con o sin adición de disolventes. La reacción se realiza preferentemente en presencia de al menos un disolvente, que presenta un punto de ebullición de más de 100°C, preferentemente más de 120°C, así como una solubilidad en agua a 20°C de menos de 250 mg/kg. Como disolventes se pueden emplear alcoholes con uno o varios grupos hidroxilo, éteres, ésteres, cetonas o hidrocarburos alquilados aromáticos. Mediante el empleo de un disolvente se puede aumentar la proporción de heteropoliwolframato en la fase orgánica. La proporción de disolvente se selecciona preferentemente de modo que la proporción de disolvente en la fase orgánica se sitúa en el intervalo de 10 a 90 % en peso durante la reacción.

35 En una forma especialmente preferente de realización, el disolvente comprende un éster metílico de ácido graso epoxidado. A tal efecto, en lugar del éster metílico de ácido graso epoxidado también se puede emplear el correspondiente éster metílico de ácido graso con restos ácido graso insaturados, que se hace reaccionar en la mezcla líquida del paso a) para dar el éster metílico de ácido graso epoxidado. Los más preferentes son ésteres metílicos de ácido graso epoxidados, cuyos restos ácido graso proceden de aceites vegetales, en especial de aceite de soja. Los ésteres metílicos de ácidos grasos epoxidados tienen la ventaja de ser poco solubles en la fase acuosa y de que no es necesaria una separación de disolvente de la fase acuosa de la reacción.

45 En otra forma de realización preferente, el disolvente comprende un hidrocarburo aromático alquilado con 8 a 12 átomos de carbono. Son hidrocarburos aromáticos alquilados apropiados, a modo de 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. Como disolvente se emplean preferentemente mezclas de hidrocarburos que contienen más de 50 % en peso, de modo especialmente preferente más de 80 % en peso de hidrocarburos aromáticos alquilados con 8 a 12 átomos de carbono. Mediante el empleo de un disolvente que comprende hidrocarburo aromático alquilado con 8 a 12 átomos de carbono se puede obtener una extracción sensible de heteropoliwolframato en la fase orgánica de la mezcla de reacción, de modo que se puede obtener una recirculación mejorada de heteropoliwolframato con la fase orgánica y una recuperación simplificada de heteropoliwolframato a partir de la fase orgánica de la reacción de propeno con peróxido de hidrógeno.

50 El catalizador de transferencia de fases, la proporción molar de catalizador de transferencia de fases respecto a heteropoliwolframato, la proporción molar de heteroátomo del heteropoliwolframato respecto a wolframio, la

proporción molar de propeno respecto a peróxido de hidrógeno, y el tipo y la cantidad de un disolvente empleado de manera opcional se seleccionan preferentemente de modo que la mayor parte posible de wolframio presente en la mezcla líquida se transfiera a la fase orgánica de la mezcla líquida mediante el catalizador de transferencia de fases. A tal efecto se emplea preferentemente uno de los catalizadores de transferencia de fases a base de un éster de ácido graso de alcanolamina citado anteriormente en combinación con un éster metílico de ácido graso epoxidado o una mezcla de hidrocarburos con más de 50 % en peso de hidrocarburos aromáticos alquilados con 8 a 12 átomos de carbono como disolvente.

La reacción de propeno con peróxido de hidrógeno se puede realizar discontinua o continuamente, siendo preferente una reacción continua. En el caso de una reacción continua, la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5 % en peso, de modo especialmente preferente 0,5 a 3 % en peso. Tal concentración de peróxido de hidrógeno se puede ajustar mediante la selección de temperatura de reacción, de proporción molar de propeno respecto a peróxido de hidrógeno y de tiempo de residencia de la mezcla líquida en el reactor en el que se efectúa la reacción.

Durante la reacción, la mezcla líquida se mezcla preferentemente para generar una superficie límite de fases entre la fase acuosa y la fase orgánica. A tal efecto, de modo preferente la reacción se realiza continuamente en una columna de burbujas con circulación en bucles, que presenta elementos de inserción inmóviles, y la mezcla líquida se conduce con una velocidad de circulación a través de la columna de burbujas con circulación en bucles, que genera una corriente turbulenta en los elementos de inserción. A tal efecto, se pueden emplear como elementos de inserción diafragmas, elementos mezcladores estáticos, empaquetaduras estructuradas o pilas de cuerpos de relleno. Alternativamente o en combinación con éstos, se pueden emplear como elementos de inserción cambiadores de calor, como cambiadores de calor de placa o cambiadores de calor de haz de tubos, en los que se genera una corriente turbulenta entre las placas o en los tubos del haz de tubos.

En el paso b) del procedimiento según la invención, la mezcla bifásica del paso a) se separa en una fase acuosa P1 y una fase orgánica P2. La separación se realiza preferentemente en un depósito de precipitación, pudiéndose, para favorecer la separación, conducir la mezcla bifásica a través de un elemento de coalescencia que contiene una empaquetadura o pila con una superficie, que se humedece por la fase presente en forma dispersa en la mezcla bifásica.

La separación de fases líquidas se realiza en el paso b) preferentemente en presencia de una fase gaseosa. En la reacción en el paso a) se puede producir una descomposición de peróxido de hidrógeno bajo formación de oxígeno, y la fase gaseosa puede contener entonces oxígeno en el paso b). Por lo tanto, para evitar la formación de una fase gaseosa inflamable, en el paso b) se mantiene preferentemente el contenido en oxígeno de esta fase gaseosa en menos de 7 % en volumen, preferentemente mediante alimentación de gas inerte y extracción de una corriente gaseosa. Como gas inerte se pueden emplear nitrógeno, argón, dióxido de carbono o metano, siendo preferente nitrógeno.

En el paso c) del procedimiento según la invención, el óxido de propeno contenido en la fase orgánica P2 se recircula a la reacción del paso a) para obtener una reacción lo más completa posible de propeno para dar 1,2-propanodiol. De modo preferente, el heteropoliwolframato contenido en la fase orgánica P2 se recircula adicionalmente en la reacción del paso a), devolviéndose de modo especialmente preferente la parte de mezcla de catalizadores contenida en la fase orgánica de manera esencialmente completa al paso a). De modo igualmente preferente, el propeno contenido en la fase orgánica P2 se recircula a la reacción del paso a). Si se emplea propeno como mezcla con propano, en la recirculación en el paso a) se separa preferentemente la misma cantidad de propano de la fase orgánica P2, el paso a) se alimenta con la mezcla de propeno con propano. En una realización continua de reacción en el paso a), de este modo se puede evitar una concentración de propano en la fase orgánica en el paso a).

En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, la fase orgánica P2 (9) separada en el paso b) se recircula completamente o en parte en la reacción del paso a).

En otra forma preferente de realización del procedimiento según la invención, en el paso c) se separa la fase orgánica P2 completa o parcialmente en un retentato enriquecido en heteropoliwolframato y un permeato empobrecido en heteropoliwolframato mediante nanofiltración, y se recircula el retentato en la reacción del paso a). La fase orgánica P2 total se separa en un retentato y un permeato preferentemente mediante nanofiltración. El concepto nanofiltración, correspondientemente a la recomendación de nomenclatura de la IUPAC, designa en este caso una separación en una membrana realizada a presión, en la que la membrana retiene partículas y moléculas disueltas con un diámetro de menos de 2 nm. Para la nanofiltración en el paso c) se emplea una membrana de nanofiltración que retiene la sal de peroxowolframato o heteropoliperoxowolframato y el catión del catalizador de transferencia de fases en el retentato, y deja pasar propeno con el permeato. En este caso, la nanofiltración se dirige

preferentemente de modo que la concentración de sal de peroxowolframato o heteropoliperoxowolframato y el catión del catalizador de transferencia de fases en el retentato no aumente por encima de la concentración de saturación. Para la nanofiltración se pueden emplear membranas a base de los polímeros poliimida, polietersulfona, poliamida y polidimetilsiloxano. Las membranas de nanofiltración apropiadas se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo de Evonik Membrane Extraction Technology MET bajo la denominación PuraMem® S600, de GMT Membrantechnik bajo la denominación ONF-2, de SolSep bajo las denominaciones 010306, 030306, 030705 y 030306F, así como de AMS Technologies bajo la denominación NanoPro™ SX. Preferentemente se emplea una membrana compuesta conocida por los documentos DE 195 07 584, EP 1 741 481 y WO 2011/067054.

La nanofiltración se efectúa preferentemente como filtración en corriente transversal, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 20 a 90°C, de modo especialmente preferente 40 a 80°C. La presión transmembrana asciende preferentemente a 2 hasta 5 MPa. La presión en el lado del retentato puede ascender hasta a 10 MPa. La presión en el lado del permeato se selecciona preferentemente más elevada que la presión mínima en los pasos a) y b) del procedimiento para evitar una desgasificación de componentes disueltos en el lado del permeato.

En una forma de realización igualmente preferente, la fase orgánica P2 se separa en un retentato enriquecido en heteropoliwolframato y un permeato empobrecido en heteropoliwolframato mediante nanofiltración, a partir del permeato se separa una corriente S1, que comprende propeno no transformado y óxido de propeno formado como producto intermedio, mediante destilación, y esta corriente S1 se recircula a la reacción del paso a). La destilación se realiza preferentemente a una presión a la que, mediante refrigeración con agua, se puede condensar propeno con el destilado. Alternativamente se puede realizar la destilación también a una presión más reducida, con el destilado óxido de propeno se puede condensar óxido de propeno y solo una parte de propeno, y el vapor remanente se puede comprimir para una condensación de propeno. En esta forma de realización, con el producto de cola se pueden escluser productos secundarios de punto de ebullición elevado y productos de degradación del catalizador de transferencia de fases, y en el caso de una realización continua de la reacción en el paso a) se puede evitar una concentración de productos secundarios poco hidrosolubles e impurezas en la fase orgánica en el paso a). Mediante una separación destilativa de corriente S1 tras la nanofiltración se puede impedir que, mediante un calentamiento, se efectúe una reacción posterior de óxido de propeno formado como producto intermedio con el sistema catalizador, que conduce a productos secundarios. Si en el paso a) del procedimiento se efectúa la reacción en presencia de un disolvente, a continuación de la destilación, para la separación de la corriente S1, se alimenta preferentemente el producto de cola de esta destilación a una destilación posterior, en la que se separa el disolvente mediante destilación. El disolvente separado se puede recircular en el paso a). Si se emplea propeno como mezcla con propano, la destilación se realiza preferentemente de modo que, de modo adicional a la corriente S1, se obtiene otra corriente que está constituida esencialmente por propeno y propano, y de la que se separa óxido de propeno. A partir de esta otra corriente se separa propano completa o parcialmente, y el propeno obtenido en este caso, separado de propano o empobrecido en propano, se recircula preferentemente en el paso a). En este caso se separa preferentemente la misma cantidad de propano, el paso a) se alimenta con la mezcla de propeno con propano. La destilación del permeato se puede realizar en dos etapas a tal efecto, separándose en la primera etapa de destilación la otra corriente constituida esencialmente por propeno y propano, y separándose a continuación la corriente S1 en la segunda etapa de destilación. No obstante, la destilación se realiza preferentemente en solo una columna con extracción lateral, se extrae la corriente S1 como extracción lateral, y se extrae de la columna como producto de cabeza la otra corriente constituida esencialmente por propeno y propano.

En otra forma de realización preferente, la fase orgánica P2 se separa en una corriente S1, que comprende propeno no transformado y óxido de propeno formado como producto secundario, así como una corriente S2 empobrecida en propeno y óxido de propeno, mediante destilación, la corriente S2 se separa en un retentato enriquecido en heteropoliwolframato y un permeato empobrecido en heteropoliwolframato mediante nanofiltración, y la corriente S1 se recircula a la reacción del paso a). Esta forma de realización se emplea preferentemente si en el paso a) del procedimiento se efectúa la reacción en presencia de un disolvente, y la destilación se realiza entonces de modo que el disolvente permanezca en la corriente S2. El disolvente se puede separar entonces del permeato de la nanofiltración, preferentemente mediante destilación, y recircular en la reacción del paso a). Frente a la forma de realización descrita anteriormente, la forma de realización con una separación de corriente S1 antes de la nanofiltración tiene la ventaja de que se separa una corriente sensiblemente menor mediante la nanofiltración, lo que reduce las dimensiones de aparatos y el consumo de energía de la nanofiltración. Si se emplea propeno como mezcla con propano, en esta forma de realización se separa preferentemente mediante destilación adicional otra corriente a partir de la corriente S1, que está constituida esencialmente por propeno y propano, y a partir de la cual se separa óxido de propeno, antes de recircular la corriente S1 en el paso a). A partir de esta otra corriente se separa propano completa o parcialmente, y el propeno obtenido de este modo, separado de propano o empobrecido en propano, se recircula preferentemente en el paso a). En este caso se separa preferentemente la misma cantidad de propano, el paso a) se alimenta con la mezcla de propeno con propano.

En el paso d) del procedimiento según la invención se separa 1,2-propanodiol de la fase acuosa P1 separada en el paso b). La separación de 1,2-propanodiol a partir de la fase acuosa se puede efectuar mediante destilación,

preferentemente mediante una destilación de dos etapas, en la que se destila agua en la primera etapa, y se destila 1,2-propanodiol a partir del producto de cola de la primera etapa en la segunda etapa.

5 Preferentemente, antes de la separación de 1,2-propanodiol se eliminan peróxidos mediante una hidrogenación parcial. La hidrogenación se efectúa preferentemente con un catalizador de hidrogenación soportado, que contiene uno o varios metales del grupo Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni y Co sobre un soporte, siendo preferentes como  
10 soportes carbón activo, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y silicatos de aluminio. Son preferentes catalizadores de hidrogenación que contienen rutenio como metal activo. La hidrogenación catalítica se realiza preferentemente a una presión parcial de hidrógeno de 5 a 300 bar y a una temperatura de 80°C a 180°C, preferentemente 90°C a 150°C. El catalizador de hidrogenación se puede emplear como suspensión o como lecho fijo, siendo preferente una  
15 hidrogenación de lecho fluidizado con un catalizador de lecho fijo. Mediante la hidrogenación se pueden evitar problemas mediante una descomposición de peróxido de hidrógeno en una separación por destilación de 1,2-propanodiol y reducir los productos secundarios formados en el paso a) 1-hidroperoxi-2-propanol, 2-hidroperoxi-1-propanol e hidroxiacetona para dar 1,2-propanodiol, y mejorar de este modo el rendimiento en 1,2-propanodiol.

15 En el paso d) del procedimiento según la invención se separa la fase acuosa P1 en un retentato enriquecido en heteropoliwolframato y un permeato empobrecido en heteropoliwolframato mediante nanofiltración, el retentato se recircula a la reacción del paso a), y a partir del permeato se separa 1,2-propanodiol. Para la nanofiltración en el paso d) se emplea una membrana de nanofiltración, que retiene peroxowolframato y el heteropoliperoxowolframato en el retentato y deja pasar agua y 1,2-propanodiol con el permeato. En este caso, la nanofiltración se dirige de modo que no se sobrepase el límite de solubilidad de heteropoliwolframato en el retentato. En el caso de una  
20 reacción continua en el paso a), con el retentato se recircula al paso a) una cantidad de agua tal que en la fase acuosa P1 se ajusta una concentración de 1,2-propanodiol en el intervalo de 10 a 30 % en peso. Mediante una correspondiente recirculación de agua se puede evitar por una parte la formación de dipropilenglicol y tripropilenglicol en el paso a), y por otra parte mantener reducida la cantidad de agua que se debe separar de 1,2-propanodiol por vía destilativa. Para la nanofiltración se pueden emplear membranas a base de los polímeros poliamida, polietersulfona, polisulfona y poliamidoimida. Las membranas de nanofiltración apropiadas se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo de GE Water & Process Technologies bajo la denominación DK Series, de Dow Water & Process Solutions bajo la denominación DOW FILMTEC™ NF, de Hydranautics bajo las denominaciones ESNA, ESP y SWC, de Toray Industries bajo las denominaciones TM700 und TM800, de SolSep bajo la denominación NF 010206W, así como de AMS Technologies bajo las denominaciones NanoPro™ A,  
25 NanoPro™ S y NanoPro™ B.

Adicionalmente a la nanofiltración o alternativamente a la misma, a partir de la fase acuosa P1 se puede eliminar wolframato y heteropoliwolframato mediante adsorción en un material soporte. Para tal adsorción se emplea preferentemente uno de los materiales soporte inorgánicos cationizados descritos en el documento WO 2009/133053 en la página 7, línea 1 a página 8, línea 29. La adsorción en el material soporte y la recuperación de  
35 wolframato y heteropoliwolframato adsorbido en el material soporte se realiza preferentemente con los procedimientos descritos en los documentos WO 2009/133053 y WO 2013/110419. Si la adsorción se emplea adicionalmente a una nanofiltración en el paso d), la adsorción se realiza preferentemente tras la nanofiltración para mantener reducida la demanda de material soporte.

40 Nanofiltración y adsorción en un material soporte se realizan preferentemente antes de la hidrogenación descrita anteriormente, para evitar una desactivación del catalizador de hidrogenado mediante wolframato o heteropoliwolframato.

En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, en el paso d) se pone en contacto la fase acuosa P1 separada en el paso b) con propeno líquido, bajo obtención de una fase acuosa P3 y una fase orgánica P4, la fase orgánica P4 se recircula a la reacción del paso a) y a partir de la fase acuosa P3 se separa 1,2-propanodiol. En esta forma de realización no se realiza preferentemente una separación de wolframio a partir de la fase acuosa P1, y se separa wolframio de la fase acuosa P3, de modo preferente como se describe anteriormente para la fase acuosa P1 mediante nanofiltración y/o adsorción. La puesta en contacto de la fase acuosa P1 con propeno se efectúa preferentemente en un reactor adicional entremezclado con un tiempo de residencia en el reactor que conduce a una conversión de peróxido de hidrógeno contenido en la fase acuosa de al menos 50 %, preferentemente al menos 80 %. La puesta en contacto en el reactor adicional se efectúa preferentemente a una temperatura de 60 a 100°C y a una presión que se sitúa sobre una presión de vapor de saturación de propeno a la temperatura seleccionada. La puesta en contacto de la fase acuosa P1 con propeno se efectúa preferentemente en un reactor accionado continuamente, de modo especialmente preferente en una columna de burbujas con circulación en bucles. Mediante un reactor adicional accionado continuamente se puede obtener una conversión  
55 elevada de peróxido de hidrógeno con un volumen de reactor más reducido en total.

En esta forma de realización se alimenta preferentemente propeno al procedimiento solo en el paso d), y éste llega con la fase orgánica P4 a la reacción del paso a). Si en el procedimiento se emplea un catalizador de transferencia

de fases, que transfiere más de la mitad de wolframio de la fase acuosa en propeno líquido en presencia de peróxido de hidrógeno, la puesta en contacto de la fase acuosa P1 con propeno líquido se puede efectuar también en una extracción en contracorriente, preferentemente una columna de extracción en contracorriente, y con la fase orgánica P4 se recircula entonces wolframio contenido en la fase acuosa P1 en el paso a).

5 La Fig. 1 muestra una forma de realización del procedimiento según la invención con una reacción continua en el paso a) en una columna de burbujas con circulación en bucles y una nanofiltración de la fase acuosa en el paso d). Se alimentan propeno (1), peróxido de hidrógeno (2) y mezcla de catalizador (3) a un bucle de reacción, en el que se conduce en circuito la mezcla líquida bifásica (6), que comprende una fase acuosa con un pH como máximo de 6 y una fase orgánica con una bomba de recirculación (4) a través de un reactor de haz de tubos refrigerado (5). Del bucle de reacción se extrae una parte de la mezcla bifásica (6), que corresponde a la cantidad alimentada de propeno (1), peróxido de hidrógeno (2) y mezcla de catalizador (3), y esta parte se separa en un depósito separador de fases (7) en una fase acuosa P1 (8) y una fase orgánica P2 (9). La fase orgánica P2 (9) se recircula al bucle de reacción. La fase acuosa P1 (8) se separa mediante nanofiltración (10) en un retentado (11) enriquecido en heteropoliwolframato y un permeato (12) empobrecido en heteropoliwolframato. El retentado (11) se recircula al bucle de reacción. El permeato (12) se hace reaccionar con hidrógeno (13) en una hidrogenación catalítica (14) para dar un permeato hidrogenado (15). La hidrogenación reduce peróxido de hidrógeno no transformado para dar agua y el producto secundario hidroxiacetona para dar 1,2-propanodiol. A partir del permeato hidrogenado (15), en una primera destilación (16) se destila agua (17), y a partir del producto de cola (18) de la primera destilación, en una segunda destilación (19) se destila 1,2-propanodiol (20). En la cola de la segunda destilación se forman productos de punto de ebullición elevado hidrosolubles (21), por ejemplo dipropilenglicol. Al espacio gasométrico del depósito de separación de fases (7) se alimenta gas inerte (22) y se extrae una corriente gaseosa que contiene oxígeno (23), para excluir oxígeno formado mediante descomposición de peróxido de hidrógeno y evitar la formación de una fase gaseosa inflamable en el espacio gasométrico.

La Fig. 2 muestra una forma de realización del procedimiento según la invención, que comprende adicionalmente una nanofiltración de la fase orgánica con destilación subsiguiente en el paso c). Se separa la fase orgánica P2 (9) mediante nanofiltración (24) en un retentado (25) enriquecido en heteropoliwolframato y un permeato (26) empobrecido en heteropoliwolframato. El retentado (25) se recircula a la reacción del paso a). El permeato (26) se alimenta a una tercera destilación (27), en la que se obtiene como producto de cabeza una corriente S1 (28), que comprende propeno no transformado y óxido de propeno formado como producto intermedio, se recircula al bucle de reacción. Se recircula la corriente S1 (28) en el bucle de reacción. Con el producto de cola (29) de la tercera destilación se excluyen productos de punto de ebullición elevado insolubles en agua, por ejemplo productos de degradación del catalizador de transferencia de fases.

La Fig. 3 muestra una forma de realización en la que, frente al procedimiento de la Fig. 2, en el paso c) se cambia el orden de nanofiltración y destilación. En esta forma de realización se alimenta la fase orgánica P2 (9) a la tercera destilación (27). La corriente S1 (28) obtenida como producto de cola de la destilación, que comprende propeno no transformado y óxido de propeno formado como producto intermedio, se recircula al bucle de reacción. El producto de cola (29) de la tercera destilación se separa mediante nanofiltración (24) en un retentado (25) enriquecido en heteropoliwolframato y un permeato (26) empobrecido en heteropoliwolframato. El retentado (25) se recircula a la reacción del paso a).

La Fig. 4 muestra una forma de realización en la que, en el paso d), la fase acuosa P1 se pone en contacto de nuevo con propeno en un reactor, y se separa 1,2-propanodiol a partir de la fase acuosa P3 resultante en este caso. En esta forma de realización, la fase acuosa P1 (8) se alimenta a un segundo bucle de reacción, al que se alimenta el propeno empleado (1) en forma líquida, y en la que la mezcla líquida bifásica resultante se conduce en circuito a través de un reactor adicional (30) con una bomba de circulación. Del bucle de reacción se extrae una parte de mezcla bifásica, que corresponde a la cantidad alimentada de propeno (1) y fase acuosa P1 (8), y esta parte se separa en un depósito de separación de fases (31) en una fase acuosa P3 (32) y una fase orgánica P4 (33). Se recircula la fase orgánica P4 (33) en el bucle de reacción de la transformación del paso a). A partir de la fase acuosa P3 (32) se separa 1,2-propanodiol (20) mediante nanofiltración (10), hidrogenación catalítica (14), primera destilación (16) y segunda destilación (19), como se describe en la Fig. 1 para la fase acuosa P1. El retentado (11) se recircula al primer bucle de reacción.

Lista de signos de referencia en las figuras:

- |   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| 1 | Propeno                             |
| 2 | Peróxido de hidrógeno               |
| 3 | Mezcla de catalizadores             |
| 4 | Bomba de recirculación              |
| 5 | Reactor de haz de tubos refrigerado |
| 6 | Mezcla bifásica                     |

	7	Depósito de separación de fases
	8	Fase acuosa P1
	9	Fase orgánica P2
5	10	Nanofiltración de fase acuosa
	11	Retentato de nanofiltración 10
	12	Permeato de nanofiltración 10
	13	Hidrógeno
	14	Hidrogenación catalítica
	15	Permeato hidrogenado 12
10	16	Primera destilación
	17	Agua
	18	Producto de cola de la primera destilación
	19	Segunda destilación
	20	1,2-propanodiol
15	21	Productos de punto de ebullición elevado
	22	Gas inerte
	23	Corriente gaseosa que contiene oxígeno
	24	Nanofiltración de fase orgánica
	25	Retentato de nanofiltración 24
20	26	Permeato de nanofiltración 24
	27	Tercera destilación
	28	Corriente que contiene propeno y óxido de propeno
	29	Producto de cola de la tercera destilación
	30	Reactor adicional
25	31	Depósito de separación de fases
	32	Fase acuosa P3
	33	Fase orgánica P4

## Ejemplos

### Ejemplo 1, producción de éster metílico de ácido graso de soja epoxidado

30 En un depósito de agitación con 2,5 l de volumen se dispusieron 750 g de éster metílico de ácido graso de soja, 115 g de agua desalinizada, 13,8 g de REWOQUAT® 3099 (metilsulfato de bis-(2-hidroxipropil)-dimetilamonio-diéster de ácido graso vegetal), 3,6 g de wolframato sódico dihidrato y 1,2 g de ácido fosfórico. A 70°C se añadieron con dosificación bajo agitación 540 g de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 28 % en el intervalo de 1 h bajo agitación. La mezcla se agitó 1,5 h más a 70°C, se enfrió a 20°C y se separó el éster metílico de ácido graso de soja  
35 como fase ligera mediante separación de fases.

### Ejemplo 2, producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno y peróxido de hidrógeno con éster metílico de ácido graso de soja como disolvente.

La reacción de propeno con peróxido de hidrógeno se efectuó a una temperatura de 78°C y una presión de 4,2 MPa en una columna de burbujas con circulación en bucles con un volumen de 0,45 l, que se accionó con una tasa de recirculación de 90 kg/h. En la columna de burbujas con circulación en bucles se dosificaron 140 g/h de propeno,  
40 140 g/h de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 20,0 % en peso, 120 g/h de un wolframato sódico dihidrato al 10,0 % en peso y 24,0 % en peso de disolución acuosa que contiene ácido fosfórico, así como 240 g/h de una mezcla de 8,3 % en peso de REWOQUAT® 3099 y 91,7 % en peso de éster metílico de ácido graso de soja epoxidado del Ejemplo 1. Se extrajo de la columna de burbujas con circulación en bucles una mezcla de reacción  
45 bifásica en una cantidad correspondiente a las cantidades añadidas con dosificación, se descomprimió la mezcla a presión ambiental, desgasificándose propeno disuelto y separándose las fases a continuación. Después de 5 h de funcionamiento se extrajeron 301 g de mezcla de reacción en el intervalo de 30 min, y tras la separación de fases se obtuvieron 138 g de fase acuosa y 163 g de fase orgánica. En la fase orgánica se determinó el contenido en 1,2-propanodiol mediante <sup>1</sup>H-NMR. En la fase acuosa se determinó el contenido en peróxido de hidrógeno mediante  
50 titración cerimétrica. En una muestra de fase acuosa se redujo el peróxido de hidrógeno mediante adición de sulfito sódico, y a continuación se determinaron los contenidos en 1,2-propanodiol, hidroxiacetona, aducto de hidroxiacetona-bisulfito, aducto de acetaldehído-bisulfito, ácido fórmico y ácido acético mediante <sup>1</sup>H-NMR y <sup>13</sup>C-NMR con ácido maleico como patrón externo.

La fase acuosa contenía 60 mmol/h de peróxido de hidrógeno, de lo que resultó una conversión de peróxido de hidrógeno de 93 %. Con la fase orgánica se obtuvieron 26 mmol/h de 1,2-propanodiol (3 %), con la fase acuosa 377  
55 mmol/h (46 %) de 1,2-propanodiol, 5 mmol/h de hidroxiacetona (0,6 %), 5 mmol/h de acetaldehído, 2 mmol/h de

ácido acético y 4 mmol/h de ácido fórmico (los datos entre paréntesis son rendimientos referidos a peróxido de hidrógeno empleado).

**Ejemplo 3, producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno y peróxido de hidrógeno con éster metílico de ácido graso de soja epoxidado como disolvente**

5 Se repitió el Ejemplo 2, dosificándose en la columna de burbujas con circulación en bucles 60 g/h de propeno, 140 g/h de una disolución acuosa al 25,2 % en peso de peróxido de hidrógeno, 220 g/h de un wolframato sódico dihidrato al 1,7 % en peso y 4,0 % en peso de disolución acuosa que contiene ácido fosfórico, así como 160 g/h de una mezcla constituida por 12,3 % en peso de REWOQUAT® 3099 y 87,7 % en peso de éster metílico de ácido graso de soja epoxidado. Después de 5 h de funcionamiento se extrajeron 292 g de mezcla de reacción en el  
10 intervalo de 30 min, y tras la separación de fases se obtuvieron 204 g de fase acuosa y 88 g de fase orgánica.

La fase acuosa contenía 534 mmol/h de peróxido de hidrógeno, de lo cual resultó una conversión de peróxido de hidrógeno de 49 %. Con la fase orgánica se obtuvieron 14 mmol/h de 1,2-propanodiol (1 %), con la fase acuosa 263 mmol/h (25 %) de 1,2-propanodiol, 5 mmol/h de hidroxiacetona (0,4 %), 5 mmol/h de acetaldehído, 2 mmol/h de ácido acético y 4 mmol/h de ácido fórmico.

15 **Ejemplo 4, producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno y peróxido de hidrógeno con éster metílico de ácido graso de soja epoxidado como disolvente**

Se repitió el Ejemplo 2, dosificándose en la columna de burbujas con circulación en bucles 120 g/h de propeno, 140 g/h de una disolución acuosa al 25,1 % en peso de peróxido de hidrógeno, 120 g/h de un wolframato sódico dihidrato al 10,1 % en peso y 24,0 % en peso de disolución acuosa que contiene ácido fosfórico, así como 160 g/h  
20 de una mezcla constituida por 8,3 % en peso de REWOQUAT® 3099 y 91,7 % en peso de éster metílico de ácido graso de soja epoxidado. Después de 5 h de funcionamiento se extrajeron 305 g de mezcla de reacción en el intervalo de 30 min, y tras la separación de fases se obtuvieron 134 g de fase acuosa y 172 g de fase orgánica.

La fase acuosa contenía 74 mmol/h de peróxido de hidrógeno, de lo cual resultó una conversión de peróxido de hidrógeno de 93 %. Con la fase orgánica se obtuvieron 27 mmol/h de 1,2-propanodiol (3 %), con la fase acuosa 457 mmol/h (44 %) de 1,2-propanodiol, 8 mmol/h de hidroxiacetona (0,8 %), 8 mmol/h de acetaldehído, 2 mmol/h de ácido acético y 5 mmol/h de ácido fórmico.  
25

**Ejemplo 5, producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno y peróxido de hidrógeno con recirculación de la fase orgánica**

30 Se repitió el Ejemplo 2, pero empleándose en lugar de éster metílico de ácido graso de soja epoxidado una parte de las fases orgánicas reunidas de los Ejemplos 2-4, dosificándose 30 g/h de propeno, 93 g/h de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 29,9 % en peso, 40 g/h de una disolución acuosa que contiene wolframato sódico dihidrato al 3,4 % en peso y 6,9 % en peso de ácido fosfórico, así como 160 g/h de una mezcla constituida por 1,5 % en peso de REWOQUAT® 3099 y 98,5 % en peso de fases orgánicas reunidas de los Ejemplos 2-4. Después de 5 h de funcionamiento se extrajeron 919 g de mezcla de reacción en el intervalo de 180 min, y tras la separación de  
35 fases se obtuvieron 421 g de fase acuosa y 498 g de fase orgánica.

La fase acuosa contenía 59 mmol/h de peróxido de hidrógeno, de lo cual resultó una conversión de peróxido de hidrógeno de 93 %. Con la fase orgánica se obtuvieron 13 mmol/h de 1,2-propanodiol (2 %), con la fase acuosa 290 mmol/h (35 %) de 1,2-propanodiol, 16 mmol/h de hidroxiacetona (2 %), 7 mmol/h de acetaldehído, 6 mmol/h de ácido acético y 9 mmol/h de ácido fórmico.

40 **Ejemplo 6, producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno y peróxido de hidrógeno con recirculación de la fase orgánica**

Se repitió el Ejemplo 5, empleándose una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30,4 % en peso. Después de 5 h de funcionamiento se extrajeron 1095 g de mezcla de reacción en el intervalo de 210 min, y tras la separación de fases se obtuvieron 488 g de fase acuosa y 607 g de fase orgánica.

45 La fase acuosa contenía 62 mmol/h de peróxido de hidrógeno, de lo cual resultó una conversión de peróxido de hidrógeno de 93 %. Con la fase orgánica se obtuvieron 14 mmol/h de 1,2-propanodiol (2 %), con la fase acuosa 288 mmol/h (35 %) de 1,2-propanodiol, 17 mmol/h de hidroxiacetona (2 %), 8 mmol/h de acetaldehído, 6 mmol/h de ácido acético y 9 mmol/h de ácido fórmico.

**Ejemplo 7, separación de wolframato a partir de la fase acuosa y orgánica de la mezcla de reacción de epoxidación**

Para las fases acuosas reunidas del Ejemplo 5 y 6 y las fases orgánicas reunidas de los Ejemplos 5 y 6 se analizó respectivamente la separación de wolframato mediante nanofiltración

- 5 La nanofiltración se efectuó como filtración de punto muerto en una célula de filtración agitada (METcell) de la Firma Evonik MET. La separación de wolframato a partir de la fase acuosa se efectuó con la membrana GE DK de GE Water & Process Technologies o la membrana NanoPro™ B-4022 de AMS Technologies. La separación de wolframato a partir de la fase orgánica se efectuó con la membrana PuraMem® S 600 de Evonik MET o la membrana ONF-2 de GMT Membrantechnik. Antes de la determinación de poder de retención y permeabilidad se acondicionaron las membranas para la filtración de fase acuosa con agua y fase acuosa, y las membranas para la filtración de fase orgánica con fase orgánica a un índice de revoluciones de agitador de 500 min<sup>-1</sup> bajo las condiciones indicadas en la Tabla 1.

Tabla 1

Membrana	Medio filtrado	Presión en MPa	Temperatura en °C	Tiempo de filtración en min
GE DK	Agua	2,0	20	23
	Fase acuosa	3,0	20	137
NanoPro™ B-4022	Agua	2,0	20	40
	Fase acuosa	3,0	20	160
PuraMem® S 600	Fase orgánica	2,0	20	29
		3,0	20	114
ONF-2	Fase orgánica	3,9	83	315

- 15 Las condiciones de filtración para la determinación de poder de retención y permeabilidad se indican en las Tablas 2-5, los ensayos de filtración se efectuaron con un índice de revoluciones de agitador de 500 min<sup>-1</sup>. Las concentraciones de wolframio y nitrógeno en la fase empleada (alimentación), en el retentato y en el permeato, y el poder de retención calculado a partir de las mismas para wolframato y catalizador de transferencia de fases se indican en las Tablas 6 y 7. El poder de retención se calculó como  $1 - (\text{concentración de permeato})/(\text{concentración de retentato})$  en el momento indicado en cada caso.

Tabla 2

Filtración de 182 g de fase acuosa con membrana GE DK				
Tiempo de filtración en min	Presión en MPa	Temperatura en °C	Masa acumulada de permeato en g	Permeabilidad en kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup>
0	3,0	20	0	
63	3,0	20	18,0	0,11
129	3,0	20	36,1	0,11
205	3,0	20	54,4	0,10
285	3,0	20	72,5	0,10
372	3,0	20	89,3	0,09

## ES 2 749 166 T3

Tabla 3

Filtración de 180 g de fase acuosa con membrana NanoPro™ B-4022				
Tiempo de filtración en min	Presión en MPa	Temperatura en °C	Masa acumulada de permeato en g	Permeabilidad en $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$
0	4,5	20	0	
73	4,5	20	15,9	0,06
169	4,5	20	29,7	0,047
298	4,5	20	45,6	0,040
410	4,5	20	57,7	0,037

Tabla 4

Filtración de 197 g de fase orgánica con membrana PuraMem® S 600				
Tiempo de filtración en min	Presión en MPa	Temperatura en °C	Masa acumulada de permeato en g	Permeabilidad en $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$
0	4,0	21	0	
385	4,0	81	22,1	0,017
745	4,0	81	40,4	0,016
1350	4,0	82	60,0	0,013
1985	3,9	80	75,9	0,011
2780	3,9	81	88,6	0,009

5 Tabla 5

Filtración de 209 g de fase orgánica con membrana ONF-2				
Tiempo de filtración en min	Presión en MPa	Temperatura en °C	Masa acumulada de permeato en g	Permeabilidad en $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$
0	4,0	21	0	
930	4,0	82	22,8	0,007
1875	4,0	83	40,0	0,006
2940	3,9	82	57,5	0,005

Tabla 6

Nanofiltración de fase acuosa					
Membrana	Muestra analizada	Concentración de wolframio en ppm	Concentración de nitrógeno en ppm	Retención de wolframato en %	Retención de PTC en %
GE DK	Alimentación	66	84		
	Retentato tras 372 min	100	155		
	Permeato tras 372 min	n.d.	18		
NanoPro™ B-4022	Alimentación	66	84		
	Retentato tras 410 min	70	100		

Nanofiltración de fase acuosa					
Membrana	Muestra analizada	Concentración de wolframio en ppm	Concentración de nitrógeno en ppm	Retención de wolframato en %	Retención de PTC en %
	Permeato tras 410 min	22	25	69	75
n.d.: no determinada					

Tabla 7

Nanofiltración de fase orgánica					
Membrana	Muestra analizada	Concentración de wolframio en % en peso	Concentración de nitrógeno en ppm	Retención de wolframato en %	Retención de PTC en %
PuraMem® S 600	Alimentación	2,1	1800		
	Retentato tras 46 min	3,8	2950		
	Permeato tras 46 min	0,4	450	89	85
ONF-2	Alimentación	2,1	1800		
	Retentato tras 49 min	2,7	1850		
	Permeato tras 49 min	0,5	18	81	99

#### 5 Ejemplo 8, producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno y peróxido de hidrógeno con una mezcla de compuestos aromáticos C10 como disolvente

La reacción de propeno con peróxido de hidrógeno se efectuó a una temperatura de 78°C y a una presión de 4,2 MPa en una columna de burbujas con circulación en bucles con un volumen de 0,5 l, que se accionó con una tasa de recirculación de 90 kg/h. En la columna de burbujas con circulación en bucles se dosificaron 90 g/h de propeno, 140 g/h de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 20,1 % en peso, 120 g/h de una disolución acuosa que contiene 10,1 % en peso de wolframato sódico dihidrato, 24,0 % en peso de ácido fosfórico y 1,5 % en peso de peróxido de hidrógeno, cuyo valor de pH se ajustó a 1,5 con hidróxido sódico sólido, así como 240 g/h de una mezcla de 5,7 % en peso de trietilamina y 94,3 % en peso de Hydrosol A 200 ND (mezcla de compuestos aromáticos C10 pobres en naftalina, DHC Solvent Chemie). De la columna de burbujas con circulación en bucles se extrajo mezcla de reacción bifásica en una cantidad correspondiente a las cantidades añadidas con dosificación, en un primer depósito de separación de fases a 1,6 MPa se separaron 262 g/h de fase acuosa de fase orgánica y fase gaseosa, y en un segundo depósito de separación de fases a la misma presión se separaron 301 g/h de fase orgánica de la fase gaseosa. En el segundo depósito de separación de fases se dosificaron 50 NI/h de nitrógeno, se extrajo fase gaseosa a través de una válvula de retención, y se determinó el contenido en oxígeno en esta fase gaseosa con un sensor de oxígeno paramagnético. En la fase orgánica se determinó el contenido en óxido de propeno sin reducción de presión mediante GC-MS. En la fase acuosa se determinó el pH y el contenido en peróxido de hidrógeno mediante titración cerimétrica. En una muestra de fase acuosa se redujo el peróxido de hidrógeno mediante adición de sulfito sódico, y a continuación se determinaron los contenidos en 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, hidroxiacetona, aducto de hidroxiacetona-bisulfito, aducto de acetaldehído-bisulfito, ácido fórmico y ácido acético mediante <sup>1</sup>H-NMR y <sup>13</sup>C-NMR con ácido maleico como patrón externo.

25 Con la fase gaseosa se obtuvo 1 mmol/h de oxígeno. La fase acuosa tenía un pH de 2,0 y contenía 223 mmol/h de peróxido de hidrógeno, de lo que resulta una conversión de peróxido de hidrógeno de 75 %. Con la fase orgánica se obtuvieron 27 mmol/h de óxido de propeno (3 %), con la fase acuosa 310 mmol/h (35 %) de 1,2-propanodiol, 16 mmol/h (2 %) de dipropilenglicol, 13 mmol/h de hidroxiacetona (1,5 %), 11 mmol/h de acetaldehído, 9 mmol/h de ácido acético y 6 mmol/h de ácido fórmico (los datos entre paréntesis son rendimientos referidos a peróxido de hidrógeno empleado).

#### 30 Ejemplo 9, producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno y peróxido de hidrógeno con recirculación de la fase orgánica

5 Se repitió el Ejemplo 8, dosificándose en la columna de burbujas con circulación en bucles 90 g/h de propeno, 140 g/h de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 20,3 % en peso, 120 g/h de una disolución acuosa que contenía 1,5 % en peso de wolframato sódico dihidrato, 3,5 % en peso de ácido fosfórico y 0,1 % en peso de peróxido de hidrógeno, cuyo valor de pH se ajustó a 1,5 con hidróxido sódico sólido, así como 240 g/h de una mezcla de 0,6 % en peso de trioctilamina y 99,4 % en peso de fase orgánica del Ejemplo 8 descomprimida a presión ambiental.

10 Con la fase gaseosa se obtuvieron 8 mmol/h de oxígeno. La fase acuosa tenía un pH de 1,7 y contenía 124 mmol/h de peróxido de hidrógeno, de lo cual resultó una conversión de peróxido de hidrógeno de 85 %. Con la fase orgánica se obtuvieron 25 mmol/h de óxido de propeno (3 %), con la fase acuosa 438 mmol/h (52 %) de 1,2-propanodiol, 21 mmol/h (2,5 %) de dipropilenglicol, 24 mmol/h de hidroxiacetona (3 %), 11 mmol/h de acetaldehído, 9 mmol/h de ácido acético y 12 mmol/h de ácido fórmico.

**Ejemplo 10, producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno y peróxido de hidrógeno con recirculación de la fase orgánica**

15 Se repitió el Ejemplo 9, empleándose una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 20,0 % en peso y fase orgánica del Ejemplo 9 descomprimida a presión ambiental.

20 Con la fase gaseosa se obtuvieron 24 mmol/h de oxígeno. La fase acuosa tenía un pH de 1,8 y contenía 143 mmol/h de peróxido de hidrógeno, de lo cual resultó una conversión de peróxido de hidrógeno de 83 %. Con la fase orgánica se obtuvieron 26 mmol/h de óxido de propeno (3 %), con la fase acuosa 394 mmol/h (48 %) de 1,2-propanodiol, 19 mmol/h (2,3 %) de dipropilenglicol, 21 mmol/h de hidroxiacetona (2,5 %), 12 mmol/h de acetaldehído, 10 mmol/h de ácido acético y 6 mmol/h de ácido fórmico.

**Ejemplo 11, producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno y peróxido de hidrógeno con una mezcla de compuestos aromáticos C10 como disolvente con separación de wolframato a partir de la fase acuosa y orgánica**

25 Se repitió el Ejemplo 10, dosificándose en la columna de burbujas con circulación en bucles 120 g/h de propeno, 140 g/h de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 20,4 % en peso, 120 g/h de una disolución acuosa que contenía 16,1 % en peso de wolframato sódico dihidrato, 25,6 % en peso de ácido fosfórico y 1,5 % en peso de peróxido de hidrógeno, cuyo valor de pH se ajustó a 1,5 con hidróxido sódico sólido, así como 320 g/h de una mezcla de 2,0 % en peso de trioctilamina y 98,0 % en peso de Hydrosol A 200 ND (mezcla de compuestos aromáticos C10 pobre en naftalina, DHC Solvent Chemie).

30 Con la fase gaseosa se obtuvieron 0,1 mmol/h de oxígeno. La fase acuosa tenía un pH de 2,0 y contenía 58 mmol/h de peróxido de hidrógeno, de lo cual resultó una conversión de peróxido de hidrógeno de 94 %. Con la fase orgánica se obtuvieron 17 mmol/h de óxido de propeno (2 %), con la fase acuosa 420 mmol/h (50 %) de 1,2-propanodiol, 20 mmol/h (2,4 %) de dipropilenglicol, 12 mmol/h de hidroxiacetona (1 %), 10 mmol/h de acetaldehído, 6 mmol/h de ácido acético y 4 mmol/h de ácido fórmico.

35 Tras la descompresión de la mezcla de reacción y la separación de fases se analizó por separado la separación de wolframato mediante nanofiltración para la fase acuosa y para la fase orgánica obtenida. La nanofiltración se efectuó como filtración de punto muerto en una célula de filtración agitada (METcell) de la Firma Evonik MET. La separación de wolframato a partir de la fase acuosa se efectuó con la membrana GE DK de GE Water & Process Technologies. La separación de wolframato a partir de la fase orgánica se efectuó con la membrana ONF-2 de GMT Membrantech. Antes de la determinación de poder de retención y permeabilidad se acondicionaron las membranas para la filtración de fase acuosa con agua y fase acuosa, y las membranas para la filtración de fase orgánica con fase orgánica a un índice de revoluciones de agitador de 500 min<sup>-1</sup> bajo las condiciones indicadas en la Tabla 8.

Tabla 8

Membrana	Medio filtrado	Presión en MPa	Temperatura en °C	Tiempo de filtración en min
GE DK	Agua	3,0	20	17
	Fase acuosa	3,0	20	438
ONF-2	Fase orgánica	3,0	20	34

45

## ES 2 749 166 T3

5 Las condiciones de filtración para la determinación de poder de retención y permeabilidad se indican en las Tablas 9 y 10, los ensayos de filtración se efectuaron con un índice de revoluciones de agitador de  $500 \text{ min}^{-1}$ . Las concentraciones de wolframio y nitrógeno en la fase empleada (alimentación), en el retentato y en el permeato, y el poder de retención calculado a partir de las mismas para wolframato y catalizador de transferencia de fases se indican en las Tablas 11 y 12. El poder de retención se calculó como  $1 - (\text{concentración de permeato})/(\text{concentración de retentato})$  en el momento indicado en cada caso.

Tabla 9

Filtración de 183 g de fase acuosa con membrana GE DK					
Tiempo de filtración en min	Presión en MPa	Temperatura en °C	Masa acumulada de permeato en g	Permeabilidad en $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$	
0	3,0	24	0		
98	3,0	24	18,0	0,071	
198	3,0	24	36,2	0,071	
314	3,0	24	54,4	0,067	
470	3,0	24	72,8	0,062	
560	3,0	24	90,0	0,062	

Tabla 10

Filtración de 200 g de fase orgánica con membrana ONF-2					
Tiempo de filtración en min	Presión en MPa	Temperatura en °C	Masa acumulada de permeato en g	Permeabilidad en $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$	
0	3,0	25	0		
10	3,0	25	20,2	0,772	
21	3,0	25	40,0	0,735	
32	3,0	25	59,8	0,710	
46	3,0	25	79,5	0,667	
62	3,0	25	100,3	0,625	

10

Tabla 11

Nanofiltración de fase acuosa							
Membrana	Muestra analizada	Concentración de wolframio en ppm	de	Concentración de nitrógeno en ppm	de	Retención de wolframato en %	Retención de PTC en %
GE DK	Alimentación	21000		51			
	Retentato tras 560 min	40000		58			
	Permeato tras 560 min	2800		39		93	33

Tabla 12

Nanofiltración de fase orgánica							
Membrana	Muestra analizada	Concentración de wolframio en ppm	de	Concentración de nitrógeno en ppm	de	Retención de wolframato en %	Retención de PTC en %
ONF-2	Alimentación	15000		1650			

## ES 2 749 166 T3

Nanofiltración de fase orgánica					
Membrana	Muestra analizada	Concentración de wolframio en ppm	Concentración de nitrógeno en ppm	Retención de wolframato en %	Retención de PTC en %
	Retentato tras 62 min	29000	3300		
	Permeato tras 62 min	7	210	99,998	94

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de 1,2-propanodiol a partir de propeno y peróxido de hidrógeno, que comprende los pasos
- 5 a) reacción de propeno (1) con peróxido de hidrógeno (2) en presencia de una mezcla de catalizadores (3) que comprende un catalizador de transferencia de fases y un heteropoliwolframato, realizándose la reacción en una mezcla líquida (6) que comprende una fase acuosa con un pH como máximo de 6 y una fase orgánica,
- b) separación de la mezcla bifásica (6) del paso a) en una fase acuosa P1 (8) y una fase orgánica P2 (9) que contiene óxido de propeno,
- 10 c) recirculación del óxido de propeno separado, contenido en la fase orgánica P2 (9), en la reacción del paso a), y
- d) separación de 1,2-propanodiol (20) de la fase acuosa P1 (8) separada en el paso b).
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en el paso c), el heteropoliwolframato contenido en la fase orgánica separada P2 (9) se recircula a la reacción del paso a).
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque, en el paso a), el pH de la fase acuosa se mantiene en el intervalo de 1,0 a 3,5, preferentemente de 2,0 a 3,0.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que, en el paso d), la fase acuosa P1 (8) se separa mediante nanofiltración (10) en un retentato enriquecido en heteropoliwolframato (11) y un permeato empobrecido en heteropoliwolframato (12), el retentato (11) se recircula a la reacción del paso a), y a partir del permeato (12) se separa 1,2-propanodiol (20).
- 20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, en el paso a), la reacción se realiza en presencia de al menos un disolvente, que presenta un punto de ebullición de más de 100°C y una solubilidad en agua a 20°C de menos de 250 mg/kg.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el disolvente comprende un éster metílico de ácido graso epoxidado.
- 25 7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el disolvente comprende un hidrocarburo aromático con 8 a 12 átomos de carbono.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la fase orgánica P2 (9) separada en el paso b) se recircula completa o parcialmente en la reacción del paso a).
- 30 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que, en el paso c), la fase orgánica P2 (9) se separa completa o parcialmente mediante nanofiltración (24) en un retentato enriquecido en heteropoliwolframato (25) y un permeato empobrecido en heteropoliwolframato (26), y el retentato (25) se recircula a la reacción del paso a).
- 35 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que la fase orgánica P2 (9) se separa mediante nanofiltración (24) en el retentato enriquecido en heteropoliwolframato (25) y el permeato empobrecido en heteropoliwolframato (26), a partir del permeato (26), mediante destilación (27), se separa una corriente S1 (28) que comprende propeno no transformado y óxido de propeno formado como producto intermedio, y esta corriente S1 (28) se recircula a la reacción del paso a).
- 40 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que la fase orgánica P2 (9) se separa mediante destilación (27) en una corriente S1 (28), que comprende propeno no transformado y óxido de propeno formado como producto intermedio, así como una corriente empobrecida en propeno y óxido de propeno S2 (29), la corriente S2 (29) se separa mediante nanofiltración (24) en el retentato enriquecido en heteropoliwolframato (25) y el permeato empobrecido en heteropoliwolframato (26), y la corriente S1 (28) se recircula a la reacción del paso a).
- 45 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que, en el paso d), antes de la separación de 1,2-propanodiol se eliminan peróxidos mediante una hidrogenación catalítica (14).
- 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que, en el paso d), la fase acuosa P1 (8) separada en el paso b) se pone en contacto con propeno líquido (1), bajo obtención de una fase acuosa P3 (32)

y una fase orgánica P4 (33), la fase orgánica P4 (33) se recircula a la reacción del paso a), y a partir de la fase acuosa P3 (34) se separa 1,2-propanodiol.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que se alimenta propeno (1) al procedimiento solo en el paso d).

5 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que se emplea propeno en mezcla con propano.

16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que el paso a) se realiza continuamente, y la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa se sitúa en el intervalo de 0,1 a 5 % en peso.

10 17.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que el paso a) se realiza continuamente en una columna de burbujas con circulación en bucles que presenta elementos de inserción inmóviles, y la mezcla líquida (6) se conduce con una velocidad de circulación a través de la columna de burbujas con circulación en bucles, que genera una corriente turbulenta en los elementos de inserción.

15 18.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que el heteropoliwolframato es un poliwlframatofosfato.

19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado por que el poliwlframatofosfato se genera in situ a partir de ácido fosfórico y wolframato sódico en el paso a).

20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que se emplean ácido fosfórico y wolframato sódico en una proporción molar de 1:2 a 10:1.

20 21.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado por que el catalizador de transferencia de fases comprende al menos una sal con un ion amónico terciario o cuaternario de la estructura  $R^1R^2R^3R^4N^+$ , donde  $R^1$  es un resto  $Y-O(C=O)R^5$ , representando Y uno de los restos  $CH_2CH_2$ ,  $CH(CH_3)CH_2$  y  $CH_2CH(CH_3)$  y siendo  $R^5$  un resto alquilo o resto alquénilo con 11 a 21 átomos de carbono, siendo  $R^2$  hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y siendo  $R^3$  y  $R^4$ , independientemente entre sí,  $R^1$ , un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o Y-OH.

25

22.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado por que el paso b) se realiza en presencia de una fase gaseosa, y el contenido en oxígeno de esta fase gaseosa se mantiene en menos de 7 % en volumen mediante alimentación de gas inerte (22) y extracción de una corriente gaseosa (23).

30

Fig. 1

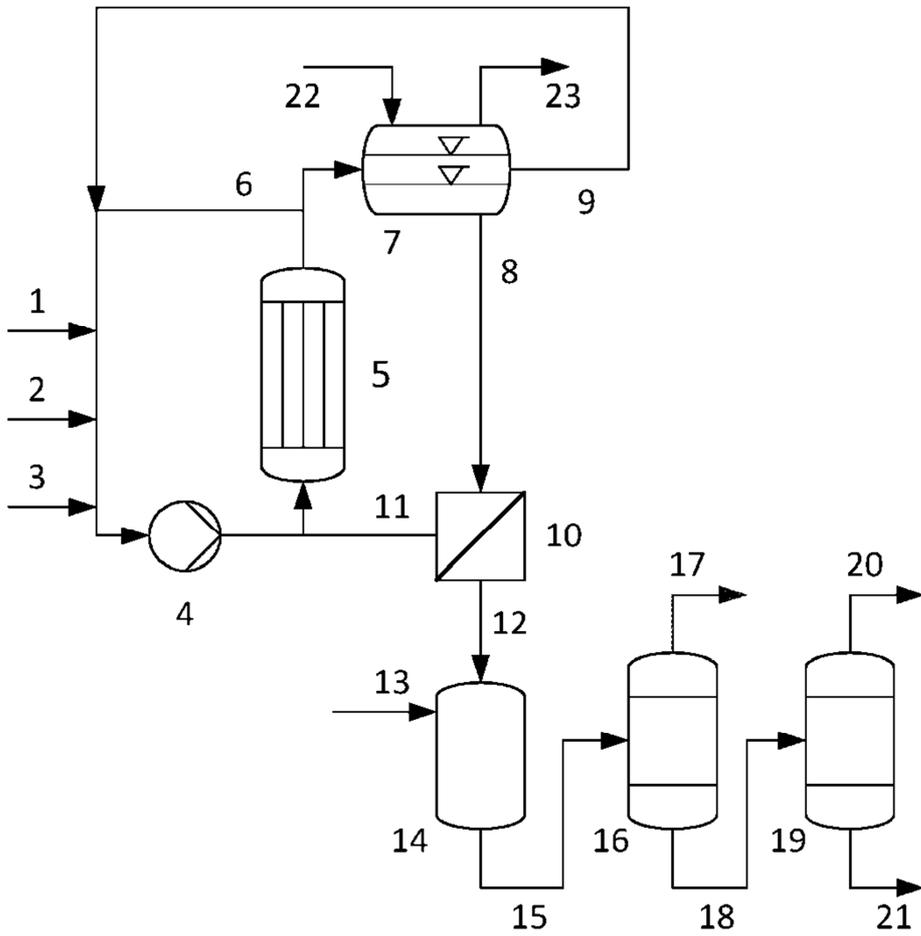


Fig. 2

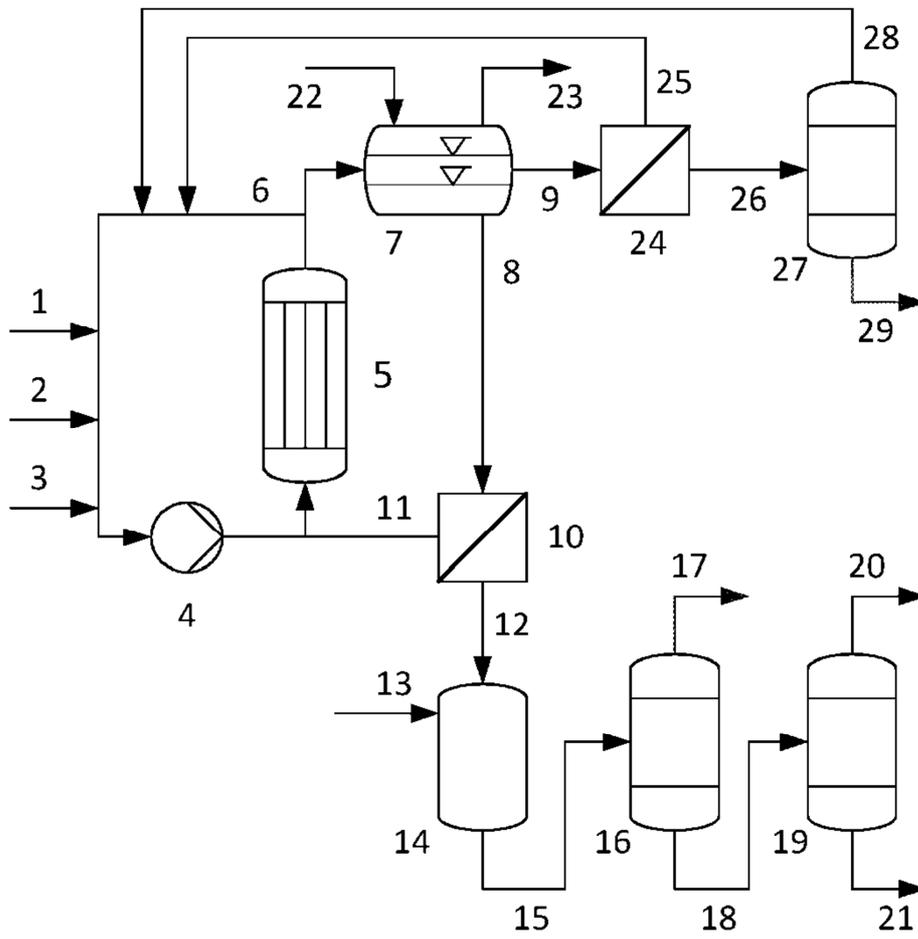


Fig. 3

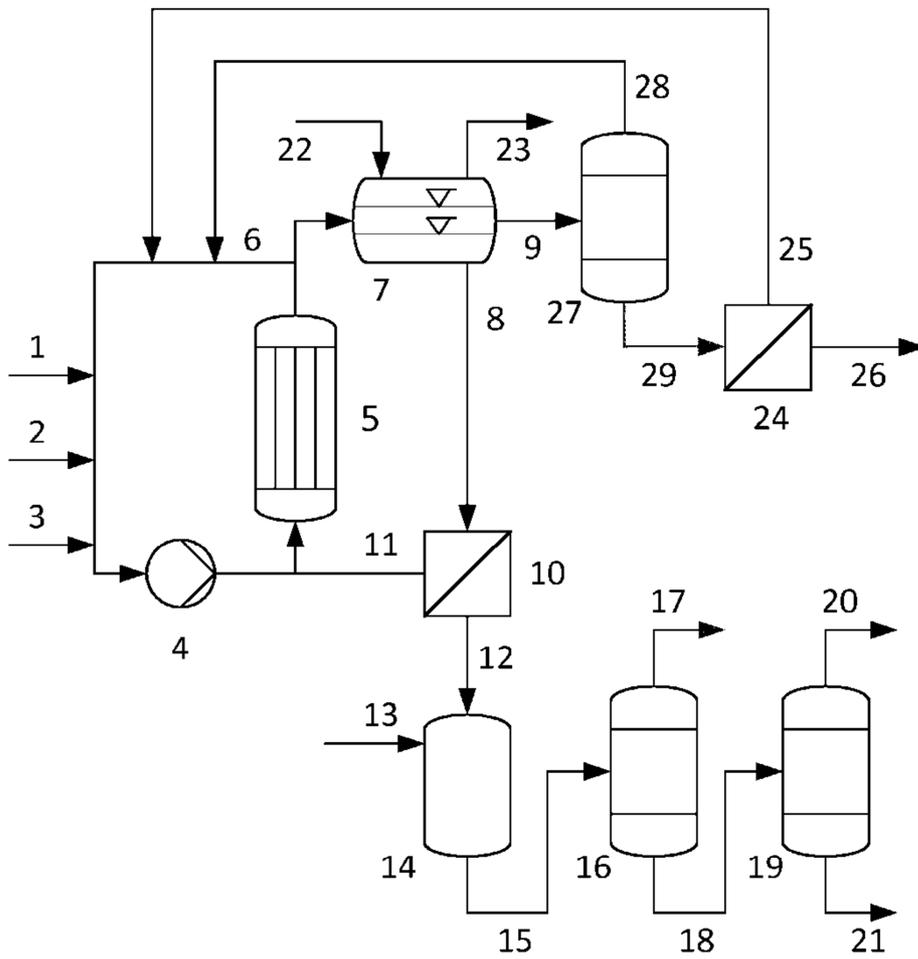


Fig. 4

