

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 528**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.11.2010 PCT/EP2010/007107**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2011 WO11063937**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2010 E 10784453 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2504325**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de óxido de propileno**

30 Prioridad:

27.11.2009 EP 09075528

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

28.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MUPPA, PRASAD;
SCHOOLDERMAN, CASPA;
RENS VAN DER LEE, SANDRA y
POSTMA, RON**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 634 528 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 fabricación de óxido de propileno.

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de óxido de propileno ("OP") por oxidación catalítica de propileno usando peróxido de hidrógeno y un complejo de manganeso.

Antecedentes de la invención

El OP es una materia prima importante en la industria química. Se aplica en la producción de poliéter polioles que se usan en la fabricación de plásticos de poliuretano. Otros usos de OP incluyen la preparación de propilenglicol, éteres de propilenglicoles y carbonato de propileno.

10 La ruta tradicional para la preparación de OP transcurre por la conversión de propileno en cloropropanoles (conocido como "procedimiento de la clorohidrina"). La reacción produce una mezcla de 1-cloro-2-propanol y 2-cloro-1-propanol que después se deshidrocloran a OP. La cal se usa como absorbente en este procedimiento. Este método adolece de una cantidad relativamente grande de sales de cloruro coproducidas.

15 En los últimos 25 años se ha preparado OP por epoxidación con hidroperóxidos orgánicos. Los hidroperóxidos son producidos por oxidación homogénea de isobutano, etilbenceno y cumeno con oxígeno molecular o aire. La epoxidación se lleva a cabo por catalizadores homogéneos de Mo o catalizadores heterogéneos a base de Ti. Esta tecnología se usa por Oxirano, Halcon, ARCO (isobutano y etilbenceno), Shell (etilbenceno) y Sumitomo (Cumeno).

20 Aunque todos estos procedimientos producen OP muy selectivamente, presentan la desventaja de producir un coproducto que requiere ser aislado. Este coproducto requiere después que sea vendido por separado (como en el caso de alcohol terc-butílico o estireno) o reciclado (alcohol cumílico), para mantener el procedimiento económico. Por lo tanto, estos procedimientos son multietapa y requieren instalaciones complejas.

En los últimos años, se han desarrollado procedimientos de OP usando peróxido de hidrógeno diluido como alternativa a los hidroperóxidos orgánicos.

25 Por ejemplo, a partir de la patente internacional WO2005000827 se conoce un procedimiento para la epoxidación continua de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de silicalita de titanio y un disolvente de metanol, en el que el catalizador se regenera de manera periódica por lavado con un disolvente de metanol a una temperatura de al menos 100 °C y se realiza la reacción de epoxidación durante periodos de más de 300 h entre dos etapas de regeneración. Asimismo, a partir de la patente de EE. UU. 2002004606 se conoce un procedimiento para la preparación de epóxidos por epoxidación de compuestos olefinicos con peróxido de hidrógeno en presencia de una silicalita de titanio como catalizador. Se introduce una base en el reactor de epoxidación de manera directa o como una mezcla con una o más sustancias de partida, bajo control del pH. Se establece un pH en el intervalo de 4 a 9,5, preferiblemente un pH de 5 a 9,5 y se mantiene en la mezcla de reacción o en la sustancia de partida que contiene la base. Preferiblemente, se emplea una disolución de peróxido de hidrógeno, orgánica, acuosa, con un pH en el intervalo de 8 a 9 y se lleva a cabo la epoxidación en un reactor de lecho fijo. Como disolvente se usa metanol.

35 Se forma comúnmente un total de aproximadamente 3-7% en peso de 1-metoxi-2-propanol (o propilenglicol monometil éter, PGME) y propilenglicol en la epoxidación directa de propileno en el metanol y agua mezclados como disolvente. Por otra parte, el uso de disolventes orgánicos tales como sistemas de metanol-agua o acetonitrilo-agua como disolvente es una desventaja debido a que estos procedimientos requieren el reciclado de disolventes orgánicos. Dichos procedimientos requieren operar con montajes de destilación complejos para separar los disolventes de propileno y óxido de propileno.

Además, se conocen procedimientos de emplean complejos de Mn como catalizadores. Los complejos de Mn de triaminas cíclicas (complejos de Mn-TmTacr; "TmTacr" = 1,4,7-trimetil-1,4,7,-triazaciclononano) se conocen como catalizadores para la epoxidación de varias olefinas usando H₂O₂ como oxidante.

45 Es de particular interés la patente europea EP0618202 (que corresponde a la patente de EE. UU. 5329024). En la patente europea EP0618202 olefinas tales como ácido 4-vinilbenzoico, ácido estirilacético, ácido trans-3-hexenoico, ácido trans-2-hexenoico y alcohol alílico se epoxidan por contacto con una fuente de oxígeno y un complejo de Mn, preferiblemente un complejo de manganeso dinuclear, en el que el Mn se coordina a un ligando que contiene N de manera que haya una relación de Mn a átomos de N coordinados de 1:3. Según esta referencia, el procedimiento de epoxidación puede realizarse en un medio acuoso. Cuando se lleva a cabo la epoxidación en un medio acuoso, se obtienen los mejores resultados sobre olefinas con grupos solubles en agua. Según los ejemplos, la epoxidación puede llevarse a cabo en agua, usando un tampón de NaHCO₃ con el pH ajustado a 9,0. Esta referencia no explica la epoxidación de propileno en agua. El propileno está enumerado en una lista separada de las olefinas con grupos solubles en agua. Por otra parte, como se ilustra en los experimentos adjuntos, este procedimiento fracasa completamente en la conversión de propileno en OP cuando se usa el catalizador recomendado con el tampón en agua como disolvente. Una persona que parta de esta referencia, en la preparación de OP, no habría considerado

por lo tanto que fuera posible la epoxidación de OP en agua.

Se realizó otro intento en el artículo por Shul'pin et al., "Oxidations by the system "hydrogen peroxide - $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{O}_3](\text{PF}_6)_2$ (L=1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano)-oxalic acid". Parte 6. Oxidation of methane and other alkanes and olefins in water" en Journal of Organometallic Chemistry 690 (2.005) 4.498. Se intentó llevar a cabo la epoxidación de 1-deceno en presencia de agua usando $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{O}_3]^{2+}(\text{PF}_6)_2$. Sin embargo, los resultados revelaron que no se producía epóxido en ausencia de acetonitrilo. A partir de los ejemplos en los artículos es evidente que sólo después de la adición de más de 50% en peso de acetonitrilo se iniciaba la epoxidación de 1-deceno.

En la patente europea EP2149569, por el mismo solicitante, se describe un procedimiento para la fabricación de un 1,2-epóxido por oxidación catalítica de una olefina terminal con peróxido de hidrógeno en la que la oxidación catalítica se realiza en un sistema bifásico que comprende una fase orgánica y un medio de reacción acuoso, en el que se usa un complejo de manganeso soluble en agua como catalizador de oxidación, en el que se usa una olefina terminal con una solubilidad a 20 °C de al menos 0,01 a 100 g en 1 litro de agua y en el que la relación molar de olefina terminal a peróxido de hidrógeno está en el intervalo de desde 1:0,1 a 1:2. La epoxidación de propileno no se menciona de manera específica.

Es de interés además el artículo por Dirk De Vos et al., "The epoxidation of Terminal or Electron-deficient Olefins with H_2O_2 catalysed by Mn-trimethyltriazacyclononane Complexes in the Presence of an Oxalate Buffer", en Tetrahedron Letters 39 (1.998) 3.221-3.224. En este artículo los autores producen un sistema catalítico que es soluble y activo en acetonitrilo. A continuación, se muestra que una cantidad catalítica de un tampón de oxalato/ácido oxálico mejora enormemente las propiedades catalíticas de los complejos de Mn-TmTACN. Se menciona que las olefinas terminales especialmente son fácilmente epoxidadas. No se sugiere el uso de esta tecnología sobre propileno. A la luz del artículo por Shul'pin et al., y en particular con respecto a la epoxidación fracasada de 1-deceno, no se esperaría que la epoxidación de propileno fuera posible en ausencia de acetonitrilo. Por otra parte, cuando se realiza en realidad la epoxidación de propileno, una olefina terminal, usando agua como disolvente (es decir, no diluida con acetonitrilo) de la manera descrita en este artículo, los autores actuales encontraron que no se preparó catalizador soluble. De hecho, el tampón oxalato/ácido oxálico parece haber afectado de manera negativa al catalizador. Así, se encontró un rendimiento muy bajo de OP con respecto al peróxido de hidrógeno usado.

En la técnica anterior referida a epoxidaciones con complejos de Mn-TMTACN (complejos mononucleares de Mn-TMTACN o complejos dinucleares de Mn como $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{O}_3]^{2+}(\text{PF}_6)_2$), no se estudió la epoxidación de propileno.

Una referencia más de particular interés es la patente internacional WO2005095370. En esta referencia, se describe un procedimiento catalítico para la preparación de epóxidos a partir de alquenos, usando una combinación de sal de metal de transición, un activador inorgánico y un aditivo orgánico en ausencia de disolvente o en presencia de un disolvente con peróxido de hidrógeno comercialmente disponible. Se epoxidaron estireno, indeno, ciclohexeno, α -pineno y 1,2-dihidronaftaleno, típicamente en una mezcla que comprende dodecano, urea y agua como el medio de reacción. Por otra parte, la epoxidación de isopreno, 1-octeno, terc-4-octeno y cromeno se condujo en presencia de acetonitrilo como disolvente orgánico en combinación con agua. Sin embargo, cuando se repitió este procedimiento para la preparación de OP, usando la máxima cantidad soluble de urea, se encontró un bajo rendimiento en OP con respecto al peróxido de hidrógeno.

Con respecto a esto se debería observar que el uso de acetonitrilo en combinación con peróxido de hidrógeno y/u otro oxidante no está exento de peligro. En Organic Synthesis, Coll. Vol. 7, pág. 126 (1.990), por ejemplo, se puede encontrar en particular un claro aviso contra el uso de disolventes orgánicos y acetonitrilo. Así, este artículo empieza con la observación de precaución de que los peróxidos solubles en agua pueden ser explosivos.

A partir de lo anterior, es evidente que la industria aún está buscando un procedimiento comercialmente atractivo para la fabricación de OP, con altos índices de rendimiento y alta selectividad, que significa exento de subproductos tales como dioles, propilenglicol monometil éteres y productos debidos a la oxidación de disolventes. Además, este procedimiento debería presentar una alta eficacia en términos de uso de peróxido de hidrógeno. Este procedimiento también permitiría el uso de un disolvente acuoso como medio de reacción (que significa agua con menos del 10% en volumen (% v), preferiblemente menor que 5% v, más preferiblemente menor que 1% v de codisolventes), para evitar problemas medioambientales y otros asociados al acetonitrilo y disolventes orgánicos similares.

La presente invención supera estas desventajas.

Descripción de la invención

De acuerdo con esto, la invención proporciona un procedimiento para la fabricación de óxido de propileno ("OP") por oxidación catalítica (preferiblemente epoxidación) de propileno con un oxidante, en el que la oxidación catalítica se realiza en un medio de reacción acuoso, que comprende agua con menos de 10% en volumen de codisolventes, en el que se usa un complejo de manganeso soluble en agua como catalizador de oxidación, caracterizado por que el complejo de manganeso soluble en agua es una especie mononuclear de la fórmula general (I):



o una especie binuclear de la fórmula general (II):

5



en las que Mn es un manganeso; L o cada L es independientemente un ligando polidentado, cada X es independientemente una especie de coordinación y cada $\mu\text{-X}$ es independientemente una especie de coordinación de puente, mientras Y es un contraión seleccionado del grupo que consiste en RO^- , Cl^- , F^- , RCOO^- , PF_6^- , tosilato, triflato (CF_3SO_3^-) y una combinación de los mismos, siendo R un radical C_1 a C_{20} , seleccionado del grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo, arilo, bencilo y combinación de los mismos y en que el oxidante es peróxido de hidrógeno y se añade al medio de reacción acuoso a una velocidad igual a la velocidad de reacción de la oxidación catalítica, el medio de reacción acuoso comprende un sistema tampón a base de ácido oxálico y una sal de oxalato para que se establezca el pH en el intervalo de desde 2,0 a 5,0 y se usa propileno en exceso sobre el peróxido de hidrógeno.

15

En una realización preferida, el OP o parte del OP se aísla como fase gaseosa, que comprende OP o una mezcla de propileno y OP.

Modo(s) para llevar a cabo la invención.

20 Como se usa en la memoria descriptiva actual, las expresiones epoxidación y oxidación se refieren a la misma reacción; la conversión del doble enlace carbono-carbono del propileno en un anillo de oxirano. La invención se discute de ahora en adelante con mayor detalle.

Es bastante sorprendente que el procedimiento actual pueda usarse para preparar OP a alta selectividad en cantidades no apreciables de subproductos (dioles y tales), a pesar de tener la reacción realizada en un medio de reacción acuoso.

25

En términos de complejos de manganeso solubles en agua que se pueden usar como catalizador de oxidación, se conocen muchos complejos adecuados. Obsérvese con respecto a esto que lo que se describe en esta patente es en realidad el precursor de catalizador. Por supuesto, en toda la bibliografía publicada y de patentes típicamente se define un precursor de catalizador, ya que la especie activa durante el sistema puede ser diferente y de hecho incluso que cambie durante la reacción que cataliza. Por conveniencia, y ya que esto es común en la bibliografía, no referimos al complejo como si fuera el catalizador.

30

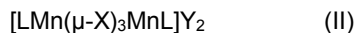
Típicamente el catalizador comprende un átomo de manganeso o una serie de átomos de manganeso coordinados con un ligando o ligandos. El átomo o los átomos de manganeso pueden estar en un estado de oxidación II, III o IV y ser activados durante la reacción. Son de particular interés los complejos de manganeso binucleares. Los complejos de manganeso adecuados, por lo tanto, incluyen especies mononucleares de la fórmula general (I):

35



y especies binucleares de la fórmula general (II):

40



en las que Mn es un manganeso; L o cada L es independientemente un ligando polidentado, preferiblemente un compuesto cíclico o acíclico que contiene 3 átomos de nitrógeno; cada X es independientemente una especie de coordinación y cada $\mu\text{-X}$ es independientemente una especie de coordinación de puente, seleccionada del grupo que consiste en:

45

RO^- , Cl^- , Br^- , I^- , F^- , NCS^- , N_3^- , I_3^- , NH_3 , NR_3 , RCOO^- , RSO_3^- , RSO_4^- , OH^- , O^{2-} , O_2^{2-} , HOO^- , H_2O , SH^- , CN^- , OCN^- y S_4^{2-} y combinaciones de los mismos, en los que R es un radical $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ seleccionado del grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo, arilo, bencilo y combinaciones de los mismos e Y es un contraión seleccionado del grupo que consiste en RO^- , Cl^- , F^- , RCOO^- , PF_6^- , tosilato, triflato (CF_3SO_3^-) y una combinación de los mismos siendo R una vez de nuevo un radical C_1 a C_{20} seleccionado del grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo, arilo, bencilo y combinación de los mismos. El tipo de anión no es muy crítico, aunque algunos aniones son más preferidos que otros. Un contraión preferido es CH_3COO^- . Los ligandos que son adecuados para la presente invención son compuestos acíclicos que contienen al menos 7 átomos en la cadena principal o compuestos cíclicos que contienen al menos 9 átomos en el anillo, teniendo cada uno los átomos de nitrógeno separados por al menos dos átomos de carbono. Una clase preferida de ligandos es la basada en triazacilononano ("Tachn") (sustituido). El ligando preferido es TmTachn (1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano), que está comercialmente disponible, por ejemplo, de

55

Aldrich. Con respecto a esto, es importante observar que la solubilidad en agua del catalizador de manganeso es una función de todos los componentes catalíticos ya mencionados.

Se prefieren complejos de manganeso dinucleares debido a su mayor actividad y solubilidad en agua. Los complejos de manganeso dinucleares preferidos son aquéllos de la fórmula $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3\text{L}_2]\text{Y}_2$, en la que L e Y presentan el significado identificado anteriormente, preferiblemente TmTacn como ligando y CH_3COO^- como contraión.

Según la presente invención, el complejo de manganeso puede ser utilizado directamente o como adsorbido sobre una superficie del soporte insoluble en el disolvente. Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes de dichos sustratos son aluminosilicatos estructurados (por ej. Zeolita A, faujasita y sodalita), aluminosilicatos amorfos, sílice, alúmina, carbón, resinas poliméricas microporosas (por ej. perlas de poliestireno formadas por alta tecnología de emulsión de fase inversa) y arcillas (especialmente arcillas estratificadas tales como hectorita e hidrotalcita). Las relaciones en peso relativas del complejo de manganeso al soporte pueden oscilar dondequiera de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10.000. El complejo de manganeso se usa en cantidades catalíticamente eficaces. Típicamente, el catalizador se usa en una relación molar de catalizador (Mn) frente a peróxido de hidrógeno de desde 1:10 a 1:10.000.000, preferiblemente de desde 1:20 a 1:100.000, lo más preferiblemente de desde 1:50 a 1:50.000. Una ventaja de la invención actual, usando un complejo de manganeso soluble en agua es que el catalizador esencialmente no migra a la fase orgánica.

El medio de reacción acuoso típicamente es una fase acuosa que contiene propileno y/u óxido de propileno y menos de diez% en volumen, preferiblemente sólo cantidades minoritarias, si hay, de otros compuestos orgánicos. Aunque no se prefiere, el medio de reacción puede contener cantidades minoritarias de codisolventes tales como metanol y acetona y similares. Aunque excluyendo la presencia de propileno y/u OP, el medio de reacción acuoso comprende convenientemente, por lo tanto, menos de 90% en volumen de agua, preferiblemente 95% v, más preferiblemente 99% v, aún más preferiblemente 99,9% v de agua. Lo más preferiblemente, sin embargo, el medio de reacción acuoso (de nuevo, excluyendo cualquier propileno y/u óxido de propileno disuelto en el mismo) es esencialmente un 100% de fase acuosa.

El medio de reacción acuoso contendrá un sistema tampón para que se establezca el pH. Por ejemplo, se ha encontrado que el medio de reacción acuoso se estabiliza convenientemente en un intervalo de pH de 1,5 a 6,0, mientras el intervalo de pH preferido está entre 1,5 y 5,0 y lo más preferido es entre 2,0 y 4,0.

El intervalo conveniente o preferido se consigue por una combinación que se basa en ácido oxálico-sal de oxalato.

Cuando se usa ácido oxálico y oxalato de sodio, la relación de pH puede variar de 2,0 a 6,0. Típicamente, este tampón puede usarse en una relación molar para el catalizador de aproximadamente 10:1, pero las cantidades pueden variar ampliamente, por ejemplo, oscilando de 1:1 a 100:1. En tampón también puede modificar los complejos de manganeso para formar especies de coordinación de puente modificadas por tampón $(\mu\text{-X})'$. Ejemplos de tales especies de coordinación de puente hechas de materiales de tampón incluyen $[\text{OOC-COOH}]^{1-}$, $[\text{OOC-COO}]^{2-}$, y combinaciones de los mismos. Las especies de coordinación de puente modificadas pueden comprender una o más de las posiciones de la especie de coordinación de puente disponible en las estructuras de los complejos de manganeso descritos en la presente memoria. Por ejemplo, la especie de coordinación de puente de $[\text{OOC-COOH}]^{1-}$, puede formar dos de las tres especies de coordinación de puente del complejo de manganeso descrito en la presente memoria en una disolución con un tampón de oxalato, ácido oxálico-sal de oxalato.

El medio de reacción acuoso también puede contener un agente de transferencia de fase y/o un tensioactivo. Agentes de transferencia de fase conocidos que pueden usarse en el procedimiento de la invención incluyen sales de alquilamonio cuaternario. Tensioactivos conocidos que pueden usarse en el procedimiento de la invención incluyen tensioactivos no iónicos tales como Tritón X100™ disponible de Union Carbide.

Se cree que es beneficioso que el medio de reacción acuoso contenga al menos cantidades traza de propileno. Aunque es puramente una hipótesis, se cree que la presencia de propileno permite que el catalizador permanezca activo, mientras que se cree que sin la presencia de propileno y/o debido a la presencia de OP y/u oxidante sin propileno presente, la actividad del catalizador activo se reduce.

Las condiciones de reacción para la oxidación catalítica pueden ser determinadas rápidamente por un experto en la materia. La epoxidación se lleva a cabo a presión o a presión atmosférica. Se cree que la reacción es exotérmica y puede requerirse enfriamiento del medio de reacción. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas cualesquiera de 5°C a 40°C, preferiblemente de 5°C a 30°C.

Para conseguir la alta selectividad y los índices de rendimiento de la invención actual, se combinan preferiblemente catalizador y oxidante (para reacción con el propileno) en una relación molar de desde 1:100 a 1:10.000.000; más preferiblemente de desde 1:500 a 1:100.000, aún más preferiblemente de desde 1:1.000 a 1:50.000.

La relación molar de propileno a peróxido de hidrógeno es muy importante en el procedimiento de la invención actual. Si se usa demasiado peróxido de hidrógeno, entonces la selectividad hacia el epóxido deseado se reduce debido a la producción de subproductos indeseables, tales como propan-1,2-diol o implica un desperdicio significativo del oxidante. Si no se usa suficiente peróxido de hidrógeno, entonces el índice de rendimiento es

- subóptimo. Es, por lo tanto, significativamente diferente de las condiciones de blanqueamiento descritas en la técnica anterior, donde se usan cantidades excesivas de peróxido de hidrógeno. El propileno se usa en exceso sobre el oxidante. El rendimiento de epóxido con respecto a la utilización de peróxido es de aproximadamente 70% a aproximadamente 99,7%, por ejemplo, aproximadamente 89%. La conversión de propileno en OP se discute de ahora en adelante. Dependiendo de las condiciones de reacción, la reacción puede realizarse en una fase, es decir, fase acuosa o un sistema de dos fases comprendiendo una fase orgánica y una fase acuosa.
- El estado de la mezcla de reacción en presencia de propileno en las condiciones de reacción se discute de ahora en adelante.
- Si se alimenta propileno a una velocidad según la cual la concentración esté por debajo de su solubilidad máxima en el medio de reacción y se forma OP en una cantidad según la cual la concentración esté por debajo de su solubilidad máxima en el medio de reacción, entonces el sistema de reacción está en una sola fase.
- Si se alimenta, sin embargo, propileno a una velocidad que la concentración esté por encima de su solubilidad máxima en el medio de reacción, dependiendo entonces de la temperatura y la presión de la reacción, el propileno formará una fase gaseosa o líquida separada. Por ejemplo, el propileno presenta una solubilidad (expresada en gramos por litro de agua a 20°C) de aproximadamente 0,4 g/l a una presión parcial de 0,1 MPa (1 bar). La solubilidad del propileno puede cambiar con diferentes condiciones de presión parcial cuando se introduce propileno como una fase gaseosa o con las condiciones descritas de ahora en adelante.
- En condiciones de baja presión y/o alta temperatura (por ejemplo, por encima de 10°C y 0,1 MPa (1 bar)) el propileno puede formar una fase gaseosa separada. El propileno que abandona el medio de reacción se recicla preferiblemente. En el caso de condiciones de presión suficientemente baja y/o temperatura suficientemente alta, el OP formado durante la reacción puede resultar del medio de reacción como un gas también (por ejemplo, por encima de 40 °C y 0,1 MPa (1 bar)). Esto es ventajoso por que el OP es eliminado de la mezcla de reacción junto con el gas propileno reciclado. El OP es recuperado del procedimiento por enfriamiento del propileno reciclado. En ese caso, se eliminará OP del procedimiento por condensación. Sin embargo, no se excluyen de esta invención otros métodos de eliminación de OP, como conoce el experto en la materia. Tales métodos pueden requerirse si las condiciones de presión y temperatura son suficientes para producir que el propileno esté presente como un gas, pero sean insuficientes para producir que salga OP. El óxido de propileno queda entonces disuelto en el medio de reacción o incluso forma una fase orgánica separada si la concentración excede de la solubilidad.
- Si la presión es suficientemente alta (por ej., 3 MPa (30 Bar)) para licuar el propileno y si el propileno excede de su solubilidad máxima en el medio de reacción, entonces habrá propileno como una fase orgánica separada. En este caso, el OP formado durante la reacción puede disolverse en el medio de reacción y/o estar disuelto en la fase del propileno (fase orgánica). Las condiciones de reacción donde parte o toda la mezcla de reacción llega a ser supercrítica son también parte de esta invención.
- Preferiblemente, el propileno es finalmente dispersado como un gas en el medio de reacción, alimentándose el propileno en exceso y abandonando el propileno en exceso el medio de reacción como un gas que se tiene que reciclar. Lo más preferiblemente, la temperatura y presión de la reacción, así como la concentración de OP se seleccionan de manera que el OP formado durante la reacción abandone el medio de reacción como un gas. Más preferiblemente, el OP abandona el medio de reacción eliminándose por el reciclado de propileno y recuperándose el OP del reciclado de propileno mediante condensación.
- Lo más preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 5°C y 40°C y a presiones en el intervalo de 9×10^{-2} a 0,9 MPa (0,9 a 9 bar).
- La oxidación catalítica de la presente invención se lleva a cabo usando peróxido de hidrógeno como oxidante. El peróxido de hidrógeno tiene propiedades oxidantes fuertes. Como agente de blanqueamiento se usa mayormente para blanquear papel. Se usa típicamente en una disolución acuosa. La concentración de peróxido de hidrógeno puede variar, de 15% (por ej., calidad consumidor para decoloración del cabello) a 98% (calidad de propelente), con una preferencia para calidades industriales que varían de 20 a 60%, preferiblemente de 30 a 50%.
- Para asegurar una óptima eficacia del oxidante, el oxidante se añade al medio de reacción acuoso a una velocidad igual a la velocidad de la reacción de la oxidación catalítica.
- La oxidación catalítica puede realizarse en un procedimiento discontinuo, en un procedimiento continuo o en un procedimiento semicontinuo. Por supuesto, el procedimiento puede modificarse en varios aspectos sin apartarse del alcance de la invención.
- Como ejemplo general, la oxidación catalítica de propileno se describe de ahora en adelante.
- La oxidación catalítica puede realizarse en un reactor de tanque con agitación, común, provisto de un medio de agitación. Por ejemplo, éste puede ser un agitador de hoja a prueba de explosión, común, que opere a una velocidad de agitación de alrededor de 42 rad/s (400 rpm). El catalizador, medio de reacción acuosa y agentes reaccionantes pueden añadirse en lote o pueden añadirse los agentes reaccionantes durante un periodo de tiempo. Si se añade

peróxido de hidrógeno durante la reacción, entonces se añade a la fase orgánica (agitada) comprendiendo el propileno o el medio de reacción acuoso (agitado).

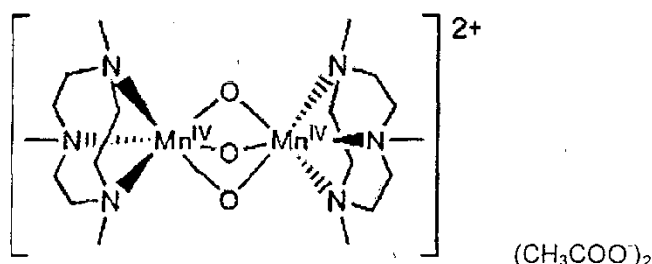
En operaciones (semi)continuas, se pueden usar varias corrientes de reciclado para controlar las condiciones de reacción (mantenidas a una temperatura de entre 5°C y 40°C) y optimizar la tasa de producción.

- 5 Los siguientes ejemplos ilustrarán más completamente realizaciones seleccionadas de esta invención. Todas las partes, los porcentajes y las proporciones referidos en la presente memoria y en las reivindicaciones adjuntas son en peso a menos que se indique de otro modo.

Experimental

La oxidación catalítica se lleva a cabo con un complejo de manganeso binuclear como catalizador de la fórmula:

10



En los ejemplos según la invención, se usó un tampón de oxalato/ácido oxálico, con 35% de H₂O₂ acuosa como oxidante y agua (pura) como medio de reacción acuoso. Los experimentos se llevaron a cabo con propileno como la olefina terminal.

15

Ejemplo 1

La epoxidación catalítica de propileno se llevó a cabo con [(TmTAcn)₂ Mn^{IV}₂(μ-O)₃]²⁺(CH₃COO)₂ como catalizador a 5°C en un reactor de vidrio de cuatro bocas provisto de agitador mecánico, camisa de refrigeración y una válvula de cola. Se usó un tubo burbujeador (poroso) para enviar propileno al reactor en forma de microburbujas finas. La salida de gas del reactor estaba conectada a una trampa fría para recoger el producto, óxido de propileno. Se usó agua como disolvente en la trampa fría para recoger el óxido de propileno. Se dispuso una salida a la trampa fría para el paso seguro de propileno no reaccionado, para reutilización en la epoxidación.

20

La relación molar de propileno : peróxido de hidrógeno : catalizador: cocatalizadores fue propileno en exceso (propileno en exceso a peróxido de hidrógeno, así, mayor que 4.300) : 4.300 : 1 : 59.

25

Se añadieron aproximadamente 69 μmoles de catalizador en 140 ml de agua seguido por la adición de 2 mmoles de oxalato de sodio en 80 ml de H₂O y 2 mmoles de ácido oxálico en 80 ml de H₂O en el reactor de vidrio en condiciones de agitación. Se agitaron el catalizador y el tampón durante 10 minutos antes del comienzo de la dosificación del propileno. La reacción se inició con la adición de H₂O₂ diluido como oxidante. Se añadieron 300 mmoles totales de oxidante con un caudal de 10 ml/h a la disolución de reacción. Se completó la dosificación del oxidante en las primeras 2,8 h y continuó la reacción durante el periodo de tiempo completo de 3 h. Después de la reacción, se analizó la disolución acuosa en el reactor para determinar el nivel residual de H₂O₂. El peróxido de hidrógeno no reaccionado en el reactor fue destruido con Na₂SO₃. Después, la disolución acuosa en el reactor y la disolución acuosa en la trampa fría fueron analizados por CG.

30

La cantidad total de OP obtenida a partir de las dos disoluciones fue 15,5 g, que corresponde a 266 mmoles para la producción máxima teórica de 300 mmoles. El único subproducto formado en la reacción fue propan-1,2-diol, sin embargo, en una cantidad insignificante de 0,06 g (que corresponde a 0,76 mmoles). Al final de la reacción quedó 0,06% en peso del H₂O₂ en la mezcla de reacción, corresponde a 6 mmoles. La selectividad de óxido de propileno es 99,7% y el rendimiento de epóxido con respecto a utilización de peróxido es 89%.

35

Ejemplo 2 (experimento comparativo)

La epoxidación catalítica de propileno se llevó a cabo similar al ejemplo 1 anteriormente, sin embargo, con [(TMTACN)₂ Mn^{IV}₂(μ-O)₃]²⁺(PF₆)₂ en presencia de tampón de NaHCO₃ como se mencionó en el Ejemplo 1 de la patente europea EP0618202 A1. El gas propileno fue enviado de manera continua como microburbujas finas al reactor que contenía 300 ml de tampón de NaHCO₃ 0,1 M y 0,008 M de catalizador de [(TMTACN)₂ Mn^{IV}₂(μ-O)₃]²⁺(PF₆)₂. La reacción se inicia con la adición de 35% en peso de peróxido de hidrógeno en agua. Se añadieron 300 mmoles totales de H₂O₂ diluido a un caudal de 10 ml/h durante 2,8 h y continúa la reacción durante 3 h. Como en el ejemplo 1 después de la reacción, se analizó la disolución acuosa en el reactor y la disolución acuosa en la trampa fría por CG. Se encontró que el peróxido de hidrógeno que quedaba en el reactor eran 92 mmoles. El OP

45

producido durante la reacción fue menor que 1%. Se descompusieron 208 mmoles totales de H₂O₂ en el H₂O y O₂ durante la reacción de 3 h.

Ejemplo 3 (experimento comparativo)

5 La epoxidación catalítica de propileno se llevó a cabo similar al ejemplo 1 anteriormente, sin embargo, con el sistema catalítico *in-situ* obtenido por MnSO₄, TmTAcn en tampón de oxalato como se menciona en la Tabla 1 del artículo De Vos en Tetrahedron Letters 39 (1.998) 3.221. Se debería observar que podía producirse un sistema catalítico soluble *in-situ* sólo cuando se usa acetonitrilo como disolvente. Por otra parte, cuando se repetía el método usando agua como disolvente, no se formaba catalizador soluble.

10 A 300 ml de agua, se añadieron con condiciones de agitación 0,45 mmoles de ligando TmTAcn, 0,3 mmoles de MnSO₄ seguido por 0,45 mmoles de ácido oxálico y 0,45 mmoles de tampón de oxalato de sodio. La relación molar de propileno : MnSO₄ : TMTACN : cocatalizador : H₂O₂ fue exceso : 1 : 1,5 : 1.000. Se añadieron 300 mmoles total de 35% en peso de H₂O₂ diluido a un caudal de 10 ml/h durante 2,8 h y continuó la reacción durante 3 h. El OP producido durante la reacción fueron 2,8 g de OP, que corresponde a 48 mmoles y 0,04 mmoles de propano-1,2-diol. Al final de la reacción el H₂O₂ restante se determinó en 275 mmoles. La selectividad de óxido de propileno es 99,9%. Sin embargo, el rendimiento de epóxido con respecto al peróxido de hidrógeno añadido sólo es 16%.

Ejemplo 4 (experimento comparativo)

La epoxidación catalítica de propileno se llevó a cabo similar al ejemplo 1 anteriormente, sin embargo, con el sistema catalítico usado en el ejemplo 1 de la patente internacional WO 2005/095370, tanto con como sin urea.

20 A 300 ml de agua, se añadieron 0,0006 moles de MnSO₄.H₂O, 0,18 moles de NaHCO₃ seguido por 0,08 moles de dodecano en condiciones de agitación. Se añadieron 300 mmoles totales de H₂O₂ al 35% en peso en agua a un caudal de 10 ml/h durante 2,8 h. Se continuó la reacción durante 3 h. El OP producido durante la reacción fueron 2,1 g de OP, corresponde a 37 mmoles. La selectividad de OP es 97%. El rendimiento de epóxido con respecto a peróxido añadido es sólo 13%. Al final de la reacción de peróxido de hidrógeno restante en la mezcla de reacción es 3 mmoles.

25 Cuando se añadieron 5 moles de urea (la cantidad máxima de urea que era soluble en agua), el OP producido durante la reacción fueron 6 g, que corresponde a 103 mmoles. La selectividad de OP es 100%. El rendimiento de epóxido respecto al peróxido de hidrógeno añadido aumentó como resultado de la urea añadida, pero permaneció bajo a 34%. Al final de la reacción el peróxido de hidrógeno restante en la mezcla de reacción es 2 mmoles.

Resultados y discusión

30 **Ejemplo 1**

El Ejemplo 1 es un ejemplo según la presente invención. En el ejemplo 1, el rendimiento de epóxido con respecto al peróxido de hidrógeno añadido fue 89% a 99,7% de selectividad de OP. Estuvo presente una cantidad principal de OP formado en la mezcla de reacción en las presentes condiciones experimentales y se evaporó sólo una pequeña cantidad de OP y se recogió en la trampa fría.

35 Aunque la solubilidad del propileno es baja en agua (0,7 g/l a 5°C y presión atmosférica, las condiciones para el ejemplo 1), la epoxidación de propileno tuvo lugar sorprendentemente debido a la alta actividad del sistema catalítico actual sin impedimento.

Ejemplo 2

40 El sistema catalítico de la patente europea EP0618202 es activo en agua para olefinas solubles en agua. Un experimento de exploración con propileno explicaría a un experto en la materia que no es adecuado para olefinas insolubles en agua como propileno. Más bien, el sistema catalítico está activo en la descomposición catalítica de H₂O₂.

Un experto en la materia no habría tenido, por lo tanto, razones para asumir que podía tener lugar la epoxidación catalítica de propileno en agua.

45 **Ejemplo 3**

50 Un experto en la materia habría encontrado que el catalizador del artículo De Vos solo tenía interés académico. El método en la presente memoria describió resultados en un catalizador soluble cuando se usaba acetonitrilo como disolvente, pero no cuando se usaba agua como disolvente. Por supuesto, el sistema tampón parece actuar de manera adversa cuando se intenta preparar un catalizador soluble. Puesto que no formaba un catalizador soluble, el Ejemplo 3 está fuera del alcance actual de la invención. De todos modos, el rendimiento de epóxido con respecto al peróxido de hidrógeno añadido fue sólo 16%. Además, hay evidencia de que la epoxidación tenía lugar sólo al final del procedimiento de reacción, mientras la cantidad restante de peróxido de hidrógeno era destruida, lo que así es una manera muy ineficaz de usar el peróxido de hidrógeno como agente reaccionante.

Ejemplo 4

5 El sistema catalítico en el ejemplo comparativo 4 descompone de manera eficaz la gran cantidad (260 mmoles) de H_2O_2 en H_2O y O_2 . Por otra parte, la mezcla de reacción en este sistema no es 100% agua ya que contiene dodecano (5% en peso en agua).

La urea aparece ayudar a mejorar la epoxidación, posiblemente por la formación de urea - peróxido de hidrógeno, que actúa después como un oxidante para la epoxidación. El uso de (grandes cantidades de) urea, sin embargo, simplemente no es económico.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de óxido de propileno por oxidación catalítica de propileno con un oxidante, en el que la oxidación catalítica se realiza en un medio de reacción acuoso, que comprende agua con menos de 10% en volumen de codisolventes, en el que se usa un complejo de manganeso soluble en agua como catalizador de oxidación, **caracterizado por que** el complejo de manganeso soluble en agua es una especie mononuclear de la fórmula general (I):



- o una especie binuclear de la fórmula general (II):

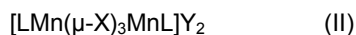


- en las que Mn es un manganeso; L o cada L es independientemente un ligando polidentado, cada X es independientemente una especie de coordinación y cada $\mu\text{-X}$ es independientemente una especie de coordinación de puente, mientras Y es un contraión seleccionado del grupo que consiste en RO^- , Cl^- , F^- , RCOO^- , PF_6^- , tosilato, triflato (CF_3SO_3^-) y una combinación de los mismos, siendo R un radical C_1 a C_{20} seleccionado del grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo, arilo, bencilo y combinación de los mismos y en que el oxidante es peróxido de hidrógeno y se añade al medio de reacción acuoso a una velocidad igual a la velocidad de reacción de la oxidación catalítica, el medio de reacción acuoso comprende un sistema tampón a base de ácido oxálico y una sal de oxalato para que se establezca el pH en el intervalo de desde 2,0 a 5,0 y se usa propileno en exceso sobre el peróxido de hidrógeno.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende un complejo de manganeso mononuclear de la fórmula general (I):



- o una especie binuclear de la fórmula general (II):



- en las que Mn es un manganeso; L o cada L es independientemente un ligando polidentado, preferiblemente un compuesto cíclico o acíclico que contiene 3 átomos de nitrógeno; cada X es independientemente una especie de coordinación y cada $\mu\text{-X}$ es independientemente una especie de coordinación de puente, seleccionada del grupo que consiste en:

RO^- , Cl^- , Br^- , I^- , F^- , NCS^- , N_3^- , I_3^- , NH_3 , NR_3 , RCOO^- , RSO_3^- , RSO_4^- , OH^- , O_2^{2-} , HOO^- , H_2O , SH^- , CN^- , OCN^- y S_4^{2-} y combinaciones de los mismos, en los que R es un radical $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ seleccionado del grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo, arilo, bencilo y combinaciones de los mismos e Y es un contraión según la reivindicación 1.

3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el ligando o los ligandos se seleccionan de compuestos acíclicos que contienen al menos 7 átomos en la cadena principal o compuestos cíclicos que contienen al menos 9 átomos en el anillo, teniendo cada uno los átomos de nitrógeno separados por al menos dos átomos de carbono.

4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se usa un complejo de manganeso soluble en agua, binuclear, como catalizador.

5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador se usa en una relación molar de catalizador (Mn) frente al oxidante de desde 1:100 a 1:10.000.000, preferiblemente de desde 1:500 a 1:100.000, lo más preferiblemente de desde 1:50 a 1:50.000.

6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el medio de reacción acuoso es una fase acuosa.

7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el medio de reacción acuoso comprende el sistema tampón de manera que se establezca el pH en el intervalo de desde 2,0 a 4,0.

8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la reacción se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 5°C y 40°C y a presiones en el intervalo de 9×10^{-2} a 0,9 MPa (0,9 a 9 bar).

9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el oxidante es peróxido de hidrógeno usado como una disolución acuosa en una concentración de desde 15% a 98%, preferiblemente en una concentración de desde 20 a 60%, más preferiblemente de desde 30 a 50%.

10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el medio de reacción es una fase acuosa y está presente propileno como una fase gaseosa finamente dispersada y está presente óxido de propileno como disuelto en la fase líquida.
- 5 11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el medio de reacción es una fase líquida y está presente propileno como una fase gaseosa finamente dispersada y parte del óxido de propileno abandona el medio de reacción como un gas junto con propileno no reaccionado.
12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el medio de reacción es una fase acuosa y puede estar presente también propileno como una fase líquida separada.
- 10 13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el medio de reacción es una fase acuosa y están presentes propileno y óxido de propileno como una fase líquida separada.
14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la oxidación catalítica se realiza en un procedimiento discontinuo, en un procedimiento continuo o en un procedimiento semicontinuo.