

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 839 323**

51 Int. Cl.:

**C07D 301/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2016 PCT/EP2016/052216**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2016 WO16131649**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2016 E 16703479 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2020 EP 3259258**

54 Título: **Método para la epoxidación de una olefina con peróxido de hidrógeno**

30 Prioridad:

**17.02.2015 EP 15155390**

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

**05.07.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STOCK, JÜRGEN;  
BREITENBACH, UWE;  
IMM, SEBASTIAN;  
NEUROTH, JÜRGEN;  
MESS, BRIGITTE y  
PASCALY, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 839 323 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**

Método para la epoxidación de una olefina con peróxido de hidrógeno

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un método para la epoxidación de una olefina con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de epoxidación hidrosoluble que comprende un complejo de manganeso, en el que la reacción se lleva a cabo en una mezcla de reacción que comprende una fase líquida acuosa y una fase líquida orgánica.

Antecedentes de la invención

10 Métodos para la epoxidación de una olefina con peróxido de hidrógeno utilizando un complejo de manganeso hidrosoluble como catalizador de epoxidación se conocen por D. E. De Vos et al., Tetrahedron Letters 39 (1998) 3221-3224 y por el documento US 5.329.024. El documento WO 2010/012361 enseña a llevar a cabo la epoxidación en un sistema bifásico que comprende una fase orgánica y una fase acuosa. El documento WO 2010/012361 también sugiere añadir peróxido de hidrógeno a una velocidad aproximadamente igual a la velocidad de reacción de la epoxidación catalítica para asegurar una eficacia óptima del peróxido.

15 El documento WO 2011/107188 describe el uso de un reactor de bucle para la epoxidación con este catalizador en una mezcla de reacción multifásica que comprende una fase orgánica y una fase acuosa.

El documento WO 2014/056603 describe la epoxidación con este catalizador en presencia de iones de metales alcalinotérreos y sugiere proporcionar el oxidante en una concentración de 0,05 a 4% en peso. En los ejemplos, la epoxidación se lleva a cabo por tandas en un recipiente con agitación con una alimentación de peróxido de hidrógeno variable que apunta a una concentración del 0,1% en peso.

20 El documento US 6.774.992 describe la medición de la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa de un efluente de blanqueo de la pasta. Las intensidades Raman se miden en diferentes números de onda para determinar adicionalmente cantidades de otras especies presentes en la fase acuosa.

Sumario de la invención

25 Se ha encontrado ahora que para la epoxidación en una mezcla de reacción que comprende dos fases líquidas, la descomposición de peróxido de hidrógeno durante la epoxidación depende fuertemente de la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa. El mantenimiento de la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa a menos del 1,0% en peso, preferiblemente menos del 0,7% en peso, reduce considerablemente la descomposición del peróxido de hidrógeno y la formación de oxígeno.

30 Se ha encontrado, además, que la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa de una reacción de epoxidación de funcionamiento continuo es difícil, ya que la concentración cambia rápidamente en las muestras retiradas de la mezcla de reacción. Es posible una medición fiable de la concentración de peróxido de hidrógeno mediante medición en línea cuando el dispositivo de medición está dispuesto en una sección de medición en donde las fases líquidas de la mezcla de reacción se separan temporalmente y el dispositivo de medición está en contacto con la fase acuosa separada. La medición se realiza preferiblemente mediante espectroscopia, en particular mediante espectroscopia Raman.

35 Objeto de la invención es, por lo tanto, un método para la epoxidación de una olefina, que comprende hacer reaccionar de forma continua la olefina con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de epoxidación hidrosoluble, que comprende un complejo de manganeso, llevándose a cabo la reacción en una mezcla de reacción que comprende una fase líquida acuosa y una fase líquida orgánica utilizando un reactor de bucle con mezcladura de las fases líquidas, en el que durante la reacción la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase líquida acuosa se mantiene a menos de 1,0% en peso y el pH de la fase acuosa se mantiene en el intervalo de 2 a 6.

40 Preferiblemente, el reactor de bucle comprende una sección de medición, en la que las fases líquidas se separan temporalmente en una fase acuosa separada y una fase orgánica separada mediante la reducción del caudal. Un dispositivo de medición está dispuesto en la sección de medición en contacto con la fase acuosa separada, y la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa separada se determina con este dispositivo de medición.

45

## Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra una realización preferida del método de la invención con una sección de medición en una corriente lateral bloqueada por dos válvulas.

## Descripción detallada de la invención

- 5 En el método de la invención, una olefina se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de epoxidación hidrosoluble en una mezcla de reacción que comprende una fase líquida acuosa y una fase líquida orgánica.

10 La olefina puede contener uno o varios dobles enlaces carbono-carbono. En olefinas que contienen dos o más dobles enlaces, los dobles enlaces pueden estar aislados o conjugados, prefiriéndose los dobles enlaces aislados. La olefina puede ser lineal, ramificada o cíclica y puede llevar sustituyentes, en particular uno o más sustituyentes seleccionados de grupos arilo, halógenos, grupos hidroxilo libres y esterificados, grupos alcoxi y grupos carboxilo. Los sustituyentes pueden estar en posición vinílica o alílica o unidos a otra posición de la olefina, prefiriéndose los sustituyentes en posición alílica.

15 La olefina tiene preferiblemente una solubilidad en agua de 0,01 g/L a 100 g/L a 20°C, más preferiblemente de 0,01 g/L a 10 g/L a 20°C, con el fin de lograr tanto una alta velocidad de reacción en la epoxidación y formación de una fase líquida orgánica sin adición de disolvente.

En una realización preferida, la olefina es cloruro de alilo y el método de la invención proporciona epiclorhidrina como producto de reacción. En otra realización preferida, la olefina es propeno y el método de la invención proporciona óxido de propeno como producto de reacción.

20 El peróxido de hidrógeno se puede utilizar como una solución acuosa que contiene preferiblemente de 20 a 75% en peso de peróxido de hidrógeno y lo más preferiblemente de 40 a 70% en peso. Preferiblemente, se utiliza una solución acuosa de peróxido de hidrógeno preparada mediante un procedimiento de antraquinona. En el método de la invención puede utilizarse una solución de peróxido de hidrógeno en bruto tal como se obtiene en la etapa de extracción del procedimiento de antraquinona.

25 El catalizador de epoxidación hidrosoluble comprende un complejo de manganeso. El complejo de manganeso comprende preferiblemente al menos un ligando polidentado que preferiblemente se coordina a través de átomos de nitrógeno, lo más preferiblemente a través de grupos amino terciarios. El complejo de manganeso puede ser un complejo mononuclear de fórmula  $[LMnX_m]Y_n$ , un complejo dinuclear de fórmula  $[LMn(\mu-X)_mMnL]Y_n$  o un complejo polinuclear de fórmula  $[L_pMn_p(\mu-X)_m]Y_n$ , en donde L es un ligando polidentado, X es una especie coordinadora,  $\mu-X$  es una especie coordinadora puente, Y es un contraión no coordinado, m es 1, 2 o 3, n es un número entero que proporciona la neutralidad de carga del complejo, y p es de 3 a 5. X y  $\mu-X$  se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en  $RO^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $F^-$ ,  $NCS^-$ ,  $N_3^-$ ,  $I_3^-$ ,  $NH_3$ ,  $NR_3$ ,  $RCOO^-$ ,  $RSO_3^-$ ,  $ROSO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $HOO^-$ ,  $H_2O$ ,  $SH^-$ ,  $CN^-$ ,  $OCN^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$  y  $SO_4^{2-}$ , en donde R es alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo con no más de 20 átomos de carbono. Y se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en  $RO^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $F^-$ ,  $RCOO^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PF_6^-$ , p-tolilsulfonato y trifluorometilsulfonato, en que R es alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo con no más de 20 átomos de carbono. El manganeso puede estar en el estado de oxidación +2, +3, +4 o +7, prefiriéndose los estados de oxidación +3 y +4.

30 Ligandos polidentados preferidos son poliaminas acíclicas que contienen al menos 7 átomos en la cadena principal o poliaminas cíclicas que contienen al menos 9 átomos en el anillo, teniendo cada uno los átomos de nitrógeno separados por al menos dos átomos de carbono. Los más preferidos son los ligandos que tienen un sistema de anillo de 1,4,7-triazaciclononano (Tach), que puede estar sustituido con uno o más grupos alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo que contienen cada uno hasta 20 átomos de carbono. Sustituyentes preferidos son grupos metilo. Ligandos adecuados con un sistema de anillo Tach son N',N'',N'''-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (TmTach) y 2-metil-1,4,7-triazaciclononano, prefiriéndose TmTach. Otro ligando adecuado es 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano.

45 Los más preferidos son los complejos dinucleares de manganeso  $[(TmTach)Mn^{IV}(\mu-O)_3Mn^{IV}(TmTach)](PF_6)_2$  y  $[(TmTach)Mn^{IV}(\mu-O)_3Mn^{IV}(TmTach)](CH_3COO)_2$ .

50 El complejo de manganeso puede formarse en la mezcla de reacción por reacción del ligando polidentado con una sal de manganeso, preferentemente sulfato de manganeso, acetato de manganeso, nitrato de manganeso, cloruro de manganeso o bromuro de manganeso con  $Mn^{2+}$  o  $Mn^{3+}$ . Preferiblemente, el complejo de manganeso se prepara por separado y se añade a la mezcla de reacción.

El catalizador de epoxidación hidrosoluble comprende preferiblemente ácido oxálico, un oxalato o una mezcla de ambos como co-catalizador, además del complejo de manganeso. El co-catalizador se utiliza preferiblemente en un exceso molar con respecto al complejo de manganeso, preferiblemente con una relación molar de co-catalizador a complejo de manganeso en el intervalo de 10:1 a 10000:1.

5 La reacción se lleva a cabo en una mezcla de reacción que comprende una fase líquida acuosa y una fase líquida orgánica con mezcla de las fases líquidas. Preferiblemente, la relación del volumen de la fase acuosa al volumen de la fase orgánica se mantiene en el intervalo de 10: 1 a 1: 10, más preferiblemente de 2: 1 a 1: 4. La mezcla de las fases líquidas puede realizarse mediante flujo turbulento de la mezcla de reacción, haciendo pasar la mezcla de reacción a través de elementos de mezcla fijos, tales como mezcladores estáticos, empaquetaduras estructuradas o empaquetaduras al azar, o mediante un elemento de mezcla móvil, tal como un agitador o una bomba giratoria.

10 La fase acuosa comprende preferiblemente menos de 30% en peso, más preferiblemente menos de 5% en peso de un disolvente. La fase orgánica puede contener un disolvente insoluble en agua, pero preferiblemente contiene menos del 30% en peso, más preferiblemente menos del 5% en peso de un disolvente. En ambos casos, el término disolvente se refiere a compuestos añadidos además de olefina, catalizador de epoxidación, co-catalizador e impurezas introducidas con estos componentes, y no abarca productos formados a partir de la olefina.

15 La reacción de epoxidación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 0 °C a 70 °C, más preferiblemente de 5 °C a 40 °C y lo más preferiblemente de 10 °C a 30 °C. Cuando el punto de ebullición de la olefina a 1 bar está próximo o es superior a la temperatura de reacción, la epoxidación se lleva a cabo a presión elevada para mantener la olefina en la fase líquida. Cuando la olefina es propeno, la reacción de epoxidación se lleva a cabo preferiblemente a una presión de 0,8 a 2,0 MPa. Cuando la olefina es cloruro de alilo, la reacción de epoxidación se lleva a cabo preferiblemente a una presión de 0,12 a 1,0 MPa.

20 La reacción se lleva a cabo continuamente en un reactor de bucle. La expresión reactor de bucle aquí se refiere a un reactor en el que la mezcla de reacción circula impulsada por una bomba. El bombeo de la mezcla de reacción proporciona la mezcla de las fases líquidas. El reactor de bucle puede comprender recipientes para aumentar el volumen en el bucle y proporcionar el tiempo de permanencia necesario para lograr la conversión de peróxido de hidrógeno deseada. Preferiblemente, se proporciona una mezcla adicional de la mezcla de reacción en dichos recipientes, por ejemplo, mediante mezcladores estáticos, empaquetaduras estructuradas o empaquetaduras al azar dispuestas en un tubo de diámetro ampliado, o mediante un recipiente con agitación dispuesto en el bucle del reactor. Preferiblemente, se dispone un intercambiador de calor en el bucle para enfriar la mezcla de reacción con el fin de eliminar el calor de la reacción, haciendo pasar la mezcla de reacción preferiblemente a través del intercambiador de calor en cada uno de los ciclos del bucle. El intercambiador de calor es preferiblemente un intercambiador de calor de haz de tubos, pasando la mezcla de reacción a través de los tubos, o un intercambiador de calor de placas. El diámetro de los tubos o la distancia entre placas se elige preferiblemente lo suficientemente estrecho para proporcionar un flujo turbulento y la mezcla de las dos fases líquidas.

25 El tiempo de permanencia medio en el reactor de bucle, calculada como la relación del volumen del reactor de bucle dividido por la suma de todos los flujos de fluido que entra en el reactor de bucle, se selecciona preferiblemente para proporcionar una conversión de peróxido de hidrógeno de más de 85%, más preferiblemente de 95% a 99,5%. Para este fin, el tiempo medio de permanencia es preferiblemente de 20 a 240 min.

30 Durante la reacción, el pH de la fase acuosa se mantiene en el intervalo de 2 a 6, preferiblemente de 2,5 a 5. Preferiblemente, se añade un tampón para estabilizar el pH en este intervalo. El tampón puede ser un tampón inorgánico, tal como un tampón fosfato, o preferiblemente un tampón orgánico, tal como un tampón ácido carboxílico / carboxilato. Lo más preferiblemente, se utiliza un tampón de ácido oxálico / oxalato, que actúa tanto como tampón como en calidad de co-catalizador. El tampón se puede preparar antes de alimentarlo al reactor de bucle o se puede generar preferiblemente dentro del reactor de bucle alimentando por separado un ácido y una base al reactor de bucle. Más preferiblemente, soluciones acuosas de ácido oxálico e hidróxido de sodio se alimentan por separado al reactor de bucle y lo más preferiblemente la solución de ácido oxálico se alimenta a una velocidad esencialmente constante y la alimentación de la solución de hidróxido de sodio se ajusta para mantener el pH en el intervalo deseado.

35 La olefina se utiliza preferiblemente en exceso molar de peróxido de hidrógeno con el fin de lograr una alta conversión de peróxido de hidrógeno y la relación molar de olefina alimentada al reactor de bucle a peróxido de hidrógeno alimentado al reactor de bucle es preferiblemente de 1,2: 1 a 12: 1, más preferiblemente de 2: 1 a 8: 1. La cantidad de catalizador alimentado al reactor de bucle se elige preferiblemente para proporcionar una relación molar de peróxido de hidrógeno alimentado al reactor de bucle a manganeso alimentado al reactor de bucle de 100: 1 a 1000000: 1, más preferiblemente de 1000: 1 a 1000000: 1 y lo más preferiblemente de 10000: 1 a 100000: 1.

En el método de la invención, la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase líquida acuosa se mantiene a menos de 1,0% en peso durante la reacción. Preferiblemente, la concentración de peróxido de hidrógeno se mantiene entre 0,1 y 0,7% en peso, más preferiblemente entre 0,2 y 0,5% en peso. La concentración de peróxido de hidrógeno en la fase líquida acuosa se puede ajustar ajustando la relación molar de olefina a peróxido de hidrógeno alimentada al reactor de bucle, ajustando la velocidad de alimentación para alimentar peróxido de hidrógeno al reactor de bucle o ajustando la velocidad de alimentación para alimentar el catalizador de epoxidación al reactor, con una relación molar más alta de olefina a peróxido de hidrógeno, una velocidad de alimentación más baja para el peróxido de hidrógeno o una velocidad de alimentación más alta para el catalizador de epoxidación que conduce a una concentración más baja de peróxido de hidrógeno en la fase líquida acuosa.

La concentración de peróxido de hidrógeno en la fase líquida acuosa puede medirse con cualquier método conocido de la técnica anterior. Sin embargo, dado que la concentración de peróxido de hidrógeno cambia rápidamente en muestras de fase líquida acuosa retiradas de un reactor de bucle, la concentración de peróxido de hidrógeno se mide preferiblemente "online" y más preferiblemente se mide "inline". El término "online" designa aquí una medición llevada a cabo con un dispositivo de medición conectado al reactor de bucle en una muestra de fase líquida acuosa retirada del bucle de reacción y el término "inline" designa una medición llevada a cabo en la fase líquida acuosa que circula en el bucle de reacción.

En una forma de realización preferida del método de la invención, el reactor de bucle comprende una sección de medición, en la que las fases líquidas se separan temporalmente en una fase acuosa separada y una fase orgánica separada. Un dispositivo de medición está dispuesto en la sección de medición en contacto con la fase acuosa separada, y la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa separada se determina con este dispositivo de medición.

La sección de medición puede estar situada en el bucle principal del reactor de bucle, pero se encuentra preferiblemente en una corriente lateral al reactor de bucle. La expresión corriente lateral aquí se refiere a una corriente que se retira continuamente del reactor de bucle y se devuelve al menos parcialmente al reactor de bucle. Preferiblemente, toda la corriente lateral se devuelve al reactor de bucle. El caudal en la corriente lateral se puede ajustar independientemente del caudal en el circuito principal, por ejemplo mediante una bomba o una válvula en la corriente lateral.

Las fases líquidas se pueden separar temporalmente por sedimentación o por la fuerza centrífuga y se separan preferiblemente mediante la reducción del caudal que conduce a la sedimentación. En una realización preferida, el caudal se reduce en la sección de medición aumentando la sección transversal del flujo. Preferiblemente, se hace pasar una corriente lateral a través de una tubería horizontal que tiene una sección con un diámetro agrandado, en que la disminución del caudal conduce a una separación temporal de fases por sedimentación. En otra realización preferida, la sección de medición está ubicada en una corriente lateral y se utiliza una válvula para reducir el caudal o detener temporalmente el flujo en la sección de medición.

En principio, cualquier dispositivo conocido de la técnica anterior para medir la concentración de peróxido de hidrógeno en una solución acuosa, puede utilizarse como dispositivo de medición en la sección de medición. Ejemplos de dispositivos de este tipo son sensores amperométricos que operan por reducción u oxidación electroquímica de peróxido de hidrógeno o analizadores de valoración online que operan con muestras extraídas de la fase acuosa separada. Preferiblemente, se utiliza un dispositivo que mide la concentración de peróxido de hidrógeno por espectroscopía. La medición espectroscópica puede ser por espectroscopia infrarroja, espectroscopia infrarroja cercana, espectroscopia UV o espectroscopia Raman, prefiriéndose la espectroscopia Raman. Lo más preferiblemente, la concentración de peróxido de hidrógeno se mide mediante espectroscopía Raman en una sección de medición ubicada en una corriente lateral al reactor de bucle y la sección de medición se bloquea mediante dos válvulas durante la medición de la concentración de peróxido de hidrógeno. El bloqueo de la sección de medición mejora la seguridad del procedimiento y evita que la ignición de una mezcla inflamable en la sección de medición por el láser utilizado para la espectroscopía Raman pueda propagarse al bucle de reacción principal.

Preferiblemente, un láser de IR, preferiblemente operando a una longitud de onda de 785 nm, se utiliza para medir la concentración de peróxido de hidrógeno por espectroscopia Raman con el fin de minimizar las interferencias de la fluorescencia. La concentración de peróxido de hidrógeno se determina preferiblemente a partir de la intensidad del pico Raman a  $786\text{ cm}^{-1}$ . La interferencia de los picos Raman de olefina y óxido de olefina disueltos se compensa preferiblemente midiendo adicionalmente la intensidad de los picos Raman característicos para la olefina y el óxido de olefina, tal como el pico a  $1646\text{ cm}^{-1}$  característico del propeno y el pico a  $730\text{ cm}^{-1}$  característico para óxido de propeno, utilizando combinación lineal o métodos quimiométricos, tales como los conocidos por los documentos US 5.242.602 y US 6.774.992. La calibración para la medición simultánea de concentraciones de peróxido de hidrógeno, olefina y óxido de olefina mediante espectroscopía Raman se puede realizar con software comercial, por ejemplo, con PLS/Plus IQ™ de Thermo Scientific. La medición adicional de la concentración de la olefina en la fase acuosa mediante

espectroscopía Raman también permite controlar la transferencia de fase de la olefina a la fase acuosa y ajustar la intensidad de mezclado en el reactor de bucle con el fin de superar la limitación de transferencia de fase.

5 Preferiblemente, la adición de peróxido de hidrógeno y/o la adición de catalizador de epoxidación para el reactor de bucle se controla en base a la concentración determinada de peróxido de hidrógeno. Más preferiblemente, la adición de catalizador de epoxidación se controla para mantener una concentración esencialmente constante de peróxido de hidrógeno. Lo más preferiblemente, esto se hace a una velocidad de alimentación constante de peróxido de hidrógeno con el fin de lograr un funcionamiento continuo estacionario de la reacción de epoxidación con poca descomposición de peróxido de hidrógeno.

10 En otra realización preferida, la alimentación de peróxido de hidrógeno al reactor de bucle se detiene cuando la concentración de peróxido de hidrógeno medida supera un límite de seguridad preestablecido, con el fin de limitar la retención de peróxido de hidrógeno del reactor de bucle y, de ese modo, evitar el peligro de una reacción descontrolada en el reactor de bucle.

La Fig. 1 muestra una realización preferida del método de la invención con una sección de medición en una corriente lateral bloqueada por dos válvulas.

15 La Fig. 1 muestra un reactor de bucle que comprende una bomba de circulación (1), un intercambiador de calor (2) para enfriar la mezcla de reacción y una sección de medición (3) ubicada en una corriente lateral al reactor de bucle que puede bloquearse por dos válvulas (4, 5). El catalizador (6), el peróxido de hidrógeno (7) y la olefina (8) se alimentan al reactor de bucle. El tampón y el co-catalizador también se pueden alimentar al reactor de bucle, pero no se muestran. Se retira una cantidad de la mezcla de reacción correspondiente a la alimentación como una corriente de producto (9), que comprende óxido de olefina formado por la reacción, junto con olefina sin reaccionar y peróxido de hidrógeno, agua formada e introducida con el peróxido de hidrógeno y aditivos opcionales, tales como tampón y co-catalizador. La mezcla de reacción se hace circular en el bucle mediante la bomba (1) con una corriente lateral que pasa a través de la sección de medición (3) cuando las válvulas (4, 5) están abiertas. Un dispositivo de medición (10) que comprende un espectrómetro Raman está dispuesto en la sección de medición (3) en una posición en la que está en contacto con la fase acuosa cuando se produce la separación de fases en la sección de medición. La concentración de peróxido de hidrógeno se mide intermitentemente cerrando las válvulas (4, 5), dejando que la mezcla de reacción se asiente en la sección de medición (3) durante un tiempo de permanencia para separar la mezcla de reacción encerrada entre las válvulas en una fase acuosa separada y una fase orgánica separada, midiendo la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa separada con el espectrómetro Raman después del tiempo de permanencia y reabriendo las válvulas (4, 5) después de esta medición para devolver las fases separadas al circuito principal y restablecer la corriente lateral. El cierre y la apertura de las válvulas se realiza por el dispositivo de medición (10), que también controla una válvula (11) para ajustar la dosis del catalizador (6) en función de la concentración medida de peróxido de hidrógeno, aumentando la dosis del catalizador cuando la concentración de peróxido de hidrógeno es mayor que el valor deseado y la dosis de catalizador disminuye cuando la concentración de peróxido de hidrógeno es menor que el valor deseado.

Lista de signos de referencia:

1	Bomba de circulación
2	Intercambiador de calor
3	Sección de medición
40 4	Válvula
5	Válvula
6	Catalizador
7	Peróxido de hidrógeno
8	Olefina
45 9	Corriente de producto
10	Dispositivo de medición que comprende un espectrómetro Raman
11	Válvula

## Ejemplos

### General

50 La epoxidación continua de propeno se llevó a cabo en un reactor de bucle construido a partir de tubos de acero con un manto de enfriamiento y mezcladores estáticos dispuestos dentro de los tubos. El reactor de bucle comprendía tuberías de alimentación en serie para los materiales de partida, dos bombas de circulación y una tubería de extracción para la mezcla de reacción. La tubería de extracción para la mezcla de reacción se conectó a separadores de fases

para separar la mezcla de reacción extraída en una fase acuosa líquida, una fase orgánica líquida y una fase gaseosa. Se introdujo nitrógeno en el separador de la segunda fase y se extrajo la fase gaseosa con una válvula reguladora de la presión para mantener una presión constante de 1,45 a 1,50 MPa. El bucle del reactor de bucle tenía un volumen total de 1200 ml y se hizo funcionar a una velocidad de circulación de 100 kg/h. El reactor de bucle también comprendía una sección de medición en una corriente lateral que desviaba el segundo grupo de reactores de tubo, que comprendía ventanas ópticas para la medición espectroscópica Raman y dos válvulas de bloqueo aguas abajo y aguas arriba de la ventana óptica.

Se llevaron a cabo epoxidaciones a 14 a 15 °C con alimentación separada de una solución acuosa de catalizador que contenía  $[(TmTAcn)Mn^{IV}(\mu-O)_3Mn^{IV}(TmTAcn)](CH_3COO)_2$  como catalizador, una solución acuosa de un tampón de ácido oxálico/oxalato de sodio, una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y propeno líquido. El pH de la fase acuosa de la mezcla de reacción se mantuvo en el intervalo de 4,1 a 4,3 añadiendo pequeñas cantidades de una solución de hidróxido de sodio si era necesario.

La fase acuosa, la fase orgánica y la fase gaseosa se analizaron para el óxido de propeno por CG. La descomposición del peróxido de hidrógeno se determinó midiendo el caudal de la fase gaseosa y una medición paramagnética del contenido de oxígeno de la fase gaseosa. La concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa de la mezcla de reacción se midió en línea cerrando las válvulas de bloqueo en la corriente lateral, esperando 10 s para la separación de fases y la determinación espectroscópica Raman del contenido de peróxido de hidrógeno de la fase acuosa separada, seguido de reapertura de las válvulas de bloqueo. Los espectros Raman se tomaron a una longitud de onda de 785 nm, determinando la concentración de peróxido de hidrógeno a partir de la intensidad del pico Raman a  $786\text{ cm}^{-1}$  con correcciones para la interferencia de propeno y óxido de propeno basadas en la intensidad de los picos Raman a  $1646\text{ cm}^{-1}$  y  $730\text{ cm}^{-1}$ . Las mediciones fuera de línea de la concentración de peróxido de hidrógeno se llevaron a cabo extrayendo una muestra de la mezcla de reacción de dos fases, liberando la presión de la muestra con desgasificación de propeno, esperando la separación de la fase orgánica y la fase acuosa y titulación cerimétrica del peróxido de hidrógeno en una parte alícuota de la fase acuosa, en que el lapso de tiempo desde la retirada de la muestra hasta el punto final de la titulación fue de aproximadamente 2 min.

#### Ejemplos 1 a 4

Los Ejemplos 1 a 4 se llevaron a cabo variando la concentración de peróxido de hidrógeno en la alimentación. La tasa de alimentación combinada de la solución de catalizador, la solución tampón y la solución de peróxido de hidrógeno fue de 570 g/h, alimentando 0,122 mmol/h de catalizador, 17,9 mmol/h de ácido oxálico, 16,8 mmol/h de oxalato de sodio y las cantidades de peróxido de hidrógeno dado en la tabla 1. Se alimentó propeno a una tasa de 546 g/h. La concentración de peróxido de hidrógeno medida por espectroscopía Raman, el rendimiento de óxido de propeno (basado en el peróxido de hidrógeno cargado) y la fracción de peróxido de hidrógeno descompuesto en oxígeno se dan en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> alimentado en mol/h	Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en % en peso	Rendimiento de óxido de propeno en %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> descompuesto en oxígeno en %
1	2,32	0,55	74	0,3
2	2,86	0,7	72	2,3
3	3,47	2,2	49	31
4	4,02	3,5	41	39

#### Ejemplos 5 y 6

Los Ejemplos 5 y 6 se llevaron a cabo con tasas de alimentación y concentraciones de soluciones acuosas de alimentación idénticas, variando la tasa de alimentación de propeno. 120 g/h de una solución de catalizador al 0,063 % en peso, 228 g/h de una solución tampón que contiene 1 % en peso de ácido oxálico dihidratado y 1 % en peso de oxalato de sodio, y 330 g/h de una solución de peróxido de hidrógeno al 30 % en peso se alimentaron en ambos ejemplos. La tasa de alimentación de propeno fue 546 g/h en el Ejemplo 6 y 336 g/h en el Ejemplo 7. Las concentraciones de peróxido de hidrógeno medidas en línea por espectroscopía Raman y fuera de línea por titulación cerimétrica, el rendimiento de óxido de propeno (basado en peróxido de hidrógeno cargado) y la fracción de peróxido de hidrógeno descompuesto en oxígeno se dan en la tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por Raman en línea en % en peso	Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por titulación fuera de línea en % por peso	Rendimiento de óxido de propeno en %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> descompuesto en oxígeno en %
5	0,7	0,02	73	2,2
6	1,6	0,06	63	13

Los ejemplos demuestran que la descomposición de peróxido de hidrógeno aumenta bruscamente con la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa de la mezcla de reacción y que los bajos niveles de descomposición de peróxido de hidrógeno se pueden lograr manteniendo una concentración de peróxido de hidrógeno de menos de 1 % por peso. Los Ejemplos 5 y 6 también demuestran que una medición fuera de línea de una muestra retirada proporciona valores erróneamente bajos para la concentración de peróxido de hidrógeno que no se pueden utilizar para controlar la concentración de peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción, mientras que una medición en línea con separación temporal de fases permite una medición más precisa de la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa de la mezcla de reacción.

5

10

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la epoxidación de una olefina, que comprende hacer reaccionar de forma continua la olefina con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de epoxidación hidrosoluble, que comprende un complejo de manganeso, llevándose a cabo la reacción en una mezcla de reacción que comprende una fase líquida acuosa y una fase líquida orgánica utilizando un reactor de bucle con mezcladura de las fases líquidas, caracterizado por que durante la reacción la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase líquida acuosa se mantiene a menos de 1,0% en peso y el pH de la fase acuosa se mantiene en el intervalo de 2 a 6.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, caracterizado por que el reactor de bucle comprende una sección de medición dentro del bucle, en la que las fases líquidas se separan temporalmente en una fase acuosa separada y una fase orgánica separada disminuyendo el caudal, y un dispositivo de medición dispuesto en la sección de medición en contacto con la fase acuosa separada, y la concentración de peróxido de hidrógeno en la fase acuosa separada se determina con dicho dispositivo de medición.
- 15 3. El método de la reivindicación 2, caracterizado por que las fases líquidas se separan temporalmente disminuyendo el caudal.
4. El método de la reivindicación 3, caracterizado por que el caudal se reduce en la sección de medición aumentando la sección transversal del flujo.
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que la sección de medición se ubica en una corriente lateral al reactor de bucle.
- 20 6. El método de la reivindicación 5, caracterizado por que se utiliza una válvula para disminuir el caudal o detener temporalmente el flujo en la sección de medición.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado por que la concentración de peróxido de hidrógeno se mide por espectroscopia.
8. El método de la reivindicación 7, caracterizado por que la concentración de peróxido de hidrógeno se mide mediante espectroscopía Raman.
- 25 9. El método de la reivindicación 8, caracterizado por que la sección de medición se ubica en una corriente lateral al reactor de bucle y se bloquea por dos válvulas durante la medición de la concentración de peróxido de hidrógeno.
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado por que la adición de peróxido de hidrógeno y/o la adición de catalizador de epoxidación al reactor de bucle se controlan basándose en la concentración determinada de peróxido de hidrógeno.
- 30 11. El método de la reivindicación 10, caracterizado por que la adición de catalizador de epoxidación se controla para mantener una concentración esencialmente constante de peróxido de hidrógeno.
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la olefina es propeno o cloruro de alilo.
- 35 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el complejo de manganeso comprende un ligando de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonano.
14. El método de la reivindicación 13, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en presencia de un tampón oxalato.
15. El método de la reivindicación 13 o 14, caracterizado por que durante la reacción el pH de la fase líquida acuosa se mantiene en el intervalo de 2,5 a 5.

Fig. 1

