

314229



PATENTE DE INVENCION

Nº 773.

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE OXIDOS ORGANICOS".

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, New York, N.Y. 10016,
EE. UU. de A.

Este invento se relaciona con los procedimientos que emplean un hidroperóxido orgánico para oxidar un sustrato, v.g., para la manufactura de óxido de propileno y otros compuestos oxidados similares. De forma
5. más particular, se refiere a un procedimiento realizado

314229



1935

- con una gran conversión de peróxido de al menos el 95% y en el que el substrato, oxígeno e hidrógeno son las únicas materias primas consumidas, empleándose en el procedimiento cualquier compuesto alquilaromático que
5. tenga al menos un átomo de hidrógeno en un carbono adyacente al anillo aromático (preferiblemente cumeno o - etilbenceno). Aún más específicamente, una forma de realización de este invento se refiere al procedimiento para la elaboración de óxido de propileno mediante la -
10. oxidación de propileno con hidroperóxido de cumilo en el que la recuperación se realiza por medio de una destilación simple de la mezcla de reacción de la oxidación. Debido a la alta conversión de peróxido, se reducen al mínimo las pérdidas de la estructura de hidrocarburo
15. en oxidación.
- Se obtiene un producto, alcohol cumílico, y el coproducto alcohol se convierte de nuevo en cumeno por hidrogenólisis; reaccionando el cumeno con oxígeno para formar hidroperóxido cumílico que se recicla.
20. El óxido de propileno y los compuestos oxidados similares son productos intermedios cuya importancia va en aumento para las manufacturas químicas. La mayor parte del óxido de propileno se elabora hoy en día a partir del propileno por medio de procedimientos
25. bien conocidos de clorohidrina. Este procedimiento exige que se utilice cloro como una materia prima esencial; después de su uso, el cloro aparece como sales de ácido clorhídrico y no se puede reciclar fácil o económicamente en el procedimiento de elaboración. Otros compuestos
30. oxidados tienen un gran valor e importancia como artículos



comerciales, inclusive aquellos procedentes de ésteres, alcoholes y dienos no saturados, y otros similares.

5. Los técnicos han empleado hasta ahora procedimientos para la oxidación de olefinas bajas, como propileno, que usan como agentes oxidantes materiales muy activos como los perácidos.

10. Por ejemplo, el ácido peracético ha tenido un uso muy amplio en estas oxidaciones. No obstante, el uso de ácido peracético no es totalmente satisfactorio puesto que resulta cara su elaboración.

Además, cualquier subproducto de ácido acético formado durante la oxidación no encuentra fácil salida en el mercado.

15. Se ha descubierto que los hidroperóxidos se pueden emplear también como agentes oxidantes con resultados altamente beneficiosos. No obstante, con los hidroperóxidos como agente oxidante, si su conversión es baja, v.g., el 80% o menos, hay una gran pérdida de valor hidrocarburo en la destilación del producto de la reacción para recuperar el hidrocarburo y el subproducto alcohol aralquílico.

20. Este invento proporciona una respuesta al problema de la producción de óxido de propileno u otros óxidos y similares de una manera económica al par que se conservan los valores esenciales de la materia prima.

25. Los descubrimientos relacionados con el invento y relativos a la solución de los problemas anteriores y otros fines conseguidos con el procedimiento del invento quedan expuestos en la presente memoria que comprende:

30. un procedimiento para la preparación de un substrato oxi-

314229



- dato cuyo procedimiento comprende el tratar el sustrato olefínico con una combinación de un catalizador metálico del grupo consistente en catalizadores de formación de perácido e hidroxilación y un hidroperóxido de un aralcano que tenga al menos un hidrógeno en un átomo de carbono adyacente al anillo aromático, como agente oxidante esencial, hallándose comprendida la cantidad de agente oxidante entre los límites de 0,01 a 50 moles por mol de los grupos olefínicos y siendo la cantidad de metal al menos 0,00001 moles por mol de hidroperóxido, siendo la conversión de hidroperóxido de al menos el 95%.
5. dicho procedimiento en el que la oxidación del sustrato se realiza a una temperatura comprendida entre unos -10° a $+175^{\circ}\text{C}$ y una duración entre un minuto y seis horas;
10. un procedimiento en el que el hidroperóxido es hidroperóxido cumílico;
15. un procedimiento en el que el hidroperóxido es hidroperóxido alfafenil-etílico;
20. un procedimiento en el que el sustrato es una olefina de 3 a 30 átomos de carbono y en el que se halla preparado el óxido correspondiente;
25. un procedimiento en el que el hidroperóxido se convierte en alcohol que tiene la misma estructura de carbono que el hidroperóxido y que comprende la recuperación del sustrato oxigenado y la reacción de dicho alcohol con hidrógeno por lo que se convierte en un hidrocarburo con la misma estructura de carbono que el alcohol;
30. que comprende también la oxidación de dicho hidrocarburo con gas que contiene oxígeno molecular para convertirlo a dicho hidroperóxido y la operación de reciclar

- dicho hidropéroxido a la fase de oxidación del substrato;
- un procedimiento en el que se hidrogena feniletanol alfa a etilbenceno, usándose éste para formar su hidropéroxido, que se recicla a la fase de reacción de la oxidación;
5. un procedimiento en el que el hidropéroxido se prepara reaccionando oxígeno gaseoso con cumeno en presencia de un iniciador de oxidación y en el que se recupera el subproducto alcohol cumílico;
10. un procedimiento en el que una cantidad catalítica de compuesto de molibdeno es el catalizador;
- un procedimiento en el que el catalizador es una cantidad catalítica de naftenato de molibdeno;
15. un procedimiento en el que el substrato es propileno; y otros fines y objetos del invento que se pondrán de manifiesto al exponer en esta memoria los detalles o modalidades del mismo.

- En esencia, el invento comprende perfeccionamientos de procedimientos al descubrir que el hidropéroxido que se forma fácilmente por la oxidación del mencionado hidrocarburo alquilaromático es apropiado como él solo para causar la oxidación de un substrato apropiado. Aún más, aunque el nuevo procedimiento descrito en la presente memoria consiste en varias fases de operación, no es necesario separar ninguno de los productos intermedios de la reacción de modo que las series de reacciones necesarias pueden llevarse a cabo con gran rapidez.
20. En la primera fase del nuevo procedimiento se oxida el hidrocarburo aralquílico usando oxígeno molecular,
- 25.
- 30.



- v.g., aire con cumeno a hidroperóxido de cumeno. La oxidación del hidrocarburo, como el cumeno, puede realizarse en conversiones de hasta el 40% con una alta selectividad. La mezcla resultante de la oxidación contiene el material de iniciación y el hidroperóxido resultante de la oxidación. También contiene cantidades muy pequeñas de subproductos. La introducción de un substrato apropiado (tal como propileno o una olefina alta equivalente) en esta mezcla (o un concentrado de la misma), bien cuando se añade un molibdeno o catalizador equivalente o después de haberse completado la adición del catalizador, conduce al óxido de propileno o similar y, naturalmente, al alcohol cumílico, si se utiliza hidroperóxido de cumeno. A partir de la mezcla de la reacción, el producto óxido de propileno y el propileno sin reaccionar se separan fácilmente por destilación.
- 5.
- 10.
- 15.

En lugar de la sal de molibdeno, un compuesto soluble de V, W o Se dá buenos resultados en la mencionada fase de elaboración.

- 20.
- 25.
- 30.
- Durante el curso de la destilación a presión atmosférica (que es un método deseable de separación), se ha descubierto que parte del hidroperóxido presente sin reaccionar se descompone perdiendo su estructura de edificación del carbono (hidrocarburo). La proporción descompuesta depende de la mayor o menor temperatura, de la presencia o ausencia de disolventes y del disolvente particular. En el caso del hidroperóxido de cumeno. En el caso de emplear hidroperóxido de cumeno con solo alcohol cumílico y cumeno, como disolvente la descomposición de los hidroperóxidos sin reaccionar se comple-

314229



ta en esencia dando un 50% aproximadamente de subproductos indeseables, aumentan las dificultades de recuperación y purificación.

5. Por consiguiente, la conversión alta de hidropéroxido en la fase de reacción de la oxidación, de al menos el 95%, mantiene las pérdidas en destilación reducidas a un mínimo, según se indicó anteriormente. Esto es necesario para conseguir una producción económica de óxido.

10. Puede ser preferible introducir un disolvente inerte cuando la concentración de hidropéroxido, como hidropéroxido alfa-fenil etílico o hidropéroxido de cumeno, es superior a aproximadamente el 30-40%. El material elegido deberá ser aquél que no reaccione con el oxígeno del péroxido o el óxido formado en la reacción. El disolvente
15. puede elegirse de sustancias tales como alcohol t-butílico, feniletanol alfa, alcohol cumílico, benceno, tolueno, etilbenceno, cumeno y similares; de preferencia, habrá de ser aquél que tenga la misma estructura de carbono que el hidropéroxido usado.

20. Al objeto de explicar con más detalle la naturaleza del invento, se exponen a continuación unos ejemplos en los que las partes y porcentajes se dan por peso, a menos que se indique lo contrario; debiéndose entender que estos ejemplos se exponen sólo a título de ilustración y no limitan el alcance del invento.
25.

En estos ejemplos se utiliza un recipiente a presión sin agitación y en todos los ejemplos la carga consiste en:

30.	Hidropéroxido de cumeno	19,8%
	Cumeno	28,2

314229



Propileno	23,4
t-butanol	28,2
Solución de naftenato Mo (5% Mo)	0,4

5. Cada ejemplo se lleva a cabo a presión autógena y bajo las condiciones siguientes, después de lo cual se destila la mezcla a presión atmosférica para separar el propileno, óxido de propileno y t-butanol como destilados. El peróxido residual en la mezcla sometida a destilación se descompone completamente dando cantidades substanciales de fenol, acetona y acetofenona, como subproductos indeseables que se separan. El alcohol cumílico se deshidrata parcialmente para formar alfa-metil-estireno bajo las condiciones de la destilación. La recuperación de alcohol cumílico (C.A.) y alfa-metil-estireno (M.S.) se realiza en la última columna y se basa en la carga de hidroperóxido.
- 10.
- 15.

Ejemplo N°	Horas de Duración	Temp. en °C	% de peróxido convertido en la oxidación	Recuperación de C.A. y M.S. después de las destilaciones (basado en el peróxido)
1	1	90	70	80%
2	2,2	90	95	95
3	3	90	98	97

30. El valor de recuperación más bajo corresponde al contenido más alto de fenol, acetona y acetofenona; v.g., mayor descomposición de la estructura de carbono del cumeno. Esta es una pérdida general. El alcohol cumílico y el alfa-metil-estireno se pueden convertir a cumeno por reacción con hidrógeno y no representan una pérdida general.



Para conseguir el propósito del invento, la conversión de hidroperóxido en la reacción de la oxidación deberá ser al menos del 95% y preferiblemente no inferior al 98%.

5. La oxidación del hidrocarburo aralquílico, como etilbenceno o cumeno, puede llevarse a cabo de la manera conocida para la formación en esencia de todo el hidroperóxido. Si se formara el subproducto alcohol, éste podría hidrogenarse para volver al hidrocarburo de origen, junto con el subproducto alcohol obtenido en la reacción de oxidación posterior, reciclándose el hidrocarburo.

10. En un ensayo típico se agitaron 400 gramos de cumeno y 0,1 de t-butil-perbenzoato a 130°C durante 2 horas mientras se hace pasar a través de la mezcla un exceso de oxígeno estequiométrico (o aire). La conversión es del 38% y la selectividad a hidroperóxido del 90%.

15. Las temperaturas que pueden emplearse en la oxidación del substrato varían ampliamente dependiendo de la reactividad y otras características de los demás reactivos. Se pueden emplear temperaturas dentro de los amplios límites de -20° a +200°C, siendo de desear las comprendidas entre 40°C a 150°C, y preferiblemente las que se encuentran entre 60°C y 130°C. La reacción se realiza en unas condiciones de presión suficientes para mantener una fase líquida en la reacción. Aunque se pueden emplear presiones subatmosféricas, son preferibles las presiones comprendidas entre la presión atmosférica y 70,31 kg/cm².

20. La duración de la reacción de oxidación del substrato variará dependiendo de la conversión deseada. Se pueden emplear tiempos muy cortos de reacción cuando se

25.

30.



empleen materiales de baja conversión y/o muy activos. Normalmente, se emplea, la duración de reacción de unos 2 minutos a 8 horas y preferiblemente de 10 minutos a 3 horas.

Los hidroperóxidos utilizados se derivan de hidrocarburos alquilaromáticos que tienen al menos un átomo

5. de hidrógeno en un carbono secundario o terciario adyacente al anillo. El anillo aromático puede ser uno de benceno o naftaleno y se puede substituir por grupos carboxílicos (o sus ésteres) o fluoro-, cloro-, bromo-, nitro-, alcoxicos y acílicos. El anillo puede tener una o más cadenas adyacentes con hasta doce átomos de carbono en cada cadena. Las cadenas pueden estar ramificadas. Se dan como ejemplos los hidroperóxidos de etilbenceno, cumeno, p-etiltolueno, butilbenceno secundario, tetralina, diisopropilbenceno, 15. p-isopropiltolueno, fenilciclohexano, y otros similares. Las especies preferibles son las que se derivan del cumeno y del etilbenceno.

Los catalizadores de oxidación del substrato comprenden compuestos de los siguientes Ti, V, Cr, Gb, Se, Zr,

20. Nb, Mo, Te, Ta, W, Re y U. Estos se pueden caracterizar como formadores de perácidos o como catalizadores de hidroxilación. Los catalizadores preferidos son, con mucho, los compuestos de V, W y Se.

La cantidad de metal en solución utilizado como

25. catalizador de la oxidación del substrato puede variar ampliamente en el procedimiento, aunque como regla es preferible usar al menos 0,00001 moles y, mejor todavía, aproximadamente de 0,005 a 0,03 moles por mol de hidroperóxido presente. Las cantidades mayores de aproximadamente 0,1 30. moles no parece que ofrezcan ventajas sobre las cantidades



- inferiores, aún cuando se puedan utilizar cantidades de hasta 1 mol por mol del hidroperóxido. El catalizador permanece disuelto en la mezcla de la reacción a lo largo de la elaboración y puede volverse a usar en la reacción después de haberse extraído de la misma los productos de la reacción. Los compuestos de molibdeno comprenden las sales orgánicas de molibdeno, los óxidos como Mo_2O_3 , MoO_2 , MoO_3 , ácido molibídico, cloruros y oxiclорuros de molibdeno, fluoruro de molibdeno, fosfato, sulfuro y similares. Se pueden utilizar los heteropoliácidos que contengan molibdeno así como sus sales; se citan como ejemplo el ácido fosfomolibídico y las sales de sodio y potasio del mismo. Se pueden utilizar también compuestos similares o análogos de los demás metales mencionados.
15. Los compuestos catalíticos para la oxidación del substrato se pueden emplear en la forma de un compuesto o mezcla que sea soluble en principio en el medio de reacción empleado; una substancia soluble apropiada prevista por el invento comprendería compuestos hidrocarburo-solubles y organometálicos con una solubilidad en metanol a la temperatura ambiente de al menos 0,1 gramo por litro. Son formas solubles ilustrativas de materiales catalíticos los naftenatos, estearatos, octoatos, carbonatos y otros similares. También pueden usarse diversos quelatos, compuestos de asociación y sales de enol, como por ejemplo, los acetoacetatos. Son compuestos catalíticos preferidos y específicos de este tipo para el procedimiento de este invento los naftenatos y carbonilos de molibdeno, vanadio y tungsteno.
30. Con respecto al substrato, los materiales no saturados de olefina oxidados de acuerdo con este invento com

314229



JUN 1965

- prenden olefinas alicíclicas y alifáticas substituídas o sin substituir que pueden ser hidrocarburos, ésteres, alcoholes o cetonas o éteres o similares, generalmente con 2 a 30 átomos de carbono y preferiblemente al menos 3 átomos de carbono.
5. El etileno, propileno, butileno normal, isobutileno, pentenos, metilpentenos, hexenos normales, cetonas, dodecenos, ciclohexeno, metilciclohexeno, 1,3-butadieno, estireno, metilestireno, viniltolueno, vinilciclohexeno, fenilciclohexenos y otros similares son olefinas ilustrativas. Se pueden
10. usar olefinas que tengan halógeno, oxígeno, azufre y otras similares que contengan substitutivos. Dichas olefinas substituídas se pueden ilustrar por medio de alcohol alilo, alcohol metalilo, ciclohexenol, éter dialilo, metacrilato metílico, oleato metílico, metil vlnil, cetona, cloruro alilo y similares. En general, todos los materiales olefínicos
15. oxidados por procedimientos anteriores también se pueden oxidar según el procedimiento de este invento.

Las olefinas bajas con 3 ó 4 átomos de carbono en la cadena alifática se oxidan de una forma especialmente ventajosa usando el procedimiento de este invento.

20.

En la oxidación del substrato, la proporción de substrato a compuestos peroxi-orgánicos puede variar en un alto grado. En general, las proporciones molares de substratos con respecto al hidróperóxido que se emplean varían

25. ámpliamente entre 1:50 a 100:1, siendo de desear las proporciones que se encuentran entre 1:1 a 10:1, y preferiblemente entre 2:1 hasta 5:1.

La concentración de hidróperóxidos en la mezcla de la reacción de oxidación del substrato, al principio de la reacción, será normalmente del uno por ciento o más aun-

30,

314229

13



que pueden usarse concentraciones menores con gran eficacia.

- La reacción de oxidación del sustrato puede -
llevarse a cabo en presencia de un disolvente y, de hecho,
es preferible que se utilice uno. En general no se prevé
5. el uso de disolventes acuosos. Entre las sustancias -
apropiadas se encuentran hidrocarburos que pueden ser -
alifáticos, nafténicos o aromáticos y los derivados oxi-
genados de estos hidrocarburos. Es preferible que el di-
solvente tenga la misma estructura de carbono que los -
10. hidroperóxidos usados para reducir al mínimo o evitar -
los problemas de separación del disolvente.

- El invento consigue sorprendentes resultados -
que ofrecen grandes ventajas comerciales en razón al -
bajo costo relativamente del agente oxidante y a la -
15. gran conveniencia que ofrece la elaboración. Asimismo -
este agente oxidante no sufre una descomposición indesea-
ble como le ocurre al peróxido de hidrógeno.

- El procedimiento puede llevarse a cabo en -
tandas o pequeñas elaboraciones o bien de una forma in-
20. termitente o continua. Con respecto a este último modo -
de elaboración, la reacción de oxidación del sustrato -
puede realizarse en una zona alargada de reacción tal -
como un tubo o una torre o una pluralidad de recipientes
de reacción conectados en serie y el hidroperóxido se pue-
25. de introducir en puntos espaciados a lo largo de la tra-
yectoria del flujo de la solución.

- A la vista de los descubrimientos anterior-
mente explicados, se pondrán de manifiesto variaciones
y modificaciones a los técnicos en el oficio, por lo -
30. que se pretende incluir en el invento todas aquellas -



variaciones y modificaciones a excepción de las que queden fuera del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una
5. solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 15 de junio de 1. 964, Ser. nº 375. 310, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo
10. que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para la producción de óxidos orgánicos"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para la producción de óxidos orgánicos, caracterizado porque comprende el tratamiento de un substrato olefínico con una combinación
20. de un catalizador metálico del grupo consistente en catalizadores que forman perácidos e hidroxilación y un hidroperóxido de un aralcano que tiene al menos un hidrógeno en un átomo de carbono adyacente al anillo aromático, como agente esencial oxidante, hallándose comprendida la cantidad de agente oxidante dentro de la escala de 0,01 a 50 moles por mol de los grupos olefínicos
25. y una cantidad catalítica de metal, siendo la conversión del hidroperóxido de al menos el 95%.
30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,



caracterizado porque el catalizador se elige entre el grupo consistente en V, W, Mo y Se.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la oxidación del substrato se lleva a cabo a una temperatura comprendida dentro de la escala de -10°C a $+175^{\circ}\text{C}$ y la duración es de un minuto a seis horas.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el hidroperóxido es hidroperóxido de cumilo.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el hidroperóxido es hidroperóxido alfa-fenil-estílico.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es un compuesto de molibdeno.

7.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el catalizador es un ácido carbónico o de molibdeno.

20. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el substrato es una olefina con 3 a 30 átomos de carbono y el óxido correspondiente se halla preparado.

25. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la olefina es propileno.

30. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidroperóxido se convierte en un alcohol que tiene la misma estructura de carbono que el hidroperóxido e incluye la recuperación del substrato oxigenado y la reacción de dicho alcohol con hidrógeno



5. por lo que se convierte en un hidrocarburo con la misma estructura de carbono que el alcohol, incluyendo también la oxidación de dicho hidrocarburo con gas conteniendo oxígeno molecular para convertirlo al citado hidropéroxido y la operación de reciclar dicho hidropéroxido a la fase de oxidación del sustrato.

10. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el α -feniletanol se hidrogena para convertirlo en etilbenceno, usándose éste para formar su hidropéroxido, que se recicla a la fase de reacción de la oxidación.

15. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidropéroxido se prepara reaccionando oxígeno gaseoso con cumeno en presencia de un iniciador de oxidación y en el que se recupera el subproducto alcohol cumílico.

20. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el catalizador es la cantidad catalítica de compuesto de molibdeno.

20. 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el catalizador es la cantidad catalítica de una sal de molibdeno o de ácido carboxílico.

25. 15.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el sustrato es propileno,

16.- Procedimiento para la producción de óxidos orgánicos; tal y como queda descrito sustancial-



mente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUN 1965

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MOREY