

15.
PATENTE DE INVENCION



Ref: Case 525F-Spain.

31 42 32
Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la oxidación de olefinas
con hidroperóxidos orgánicos"

- - -

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

- - -

5. El presente invento está relacionado con la oxidación perfeccionada de compuestos orgánicos no saturados de olefina. En forma más particular, el invento se refiere a un procedimiento perfeccionado de oxidación utilizando hidroperóxidos orgánicos



314232

como agentes oxidantes en presencia de catalizadores metálicos apropiados y al empleo de una substancia básica durante la oxidación por el cual se consigue una mejor producción de compuestos oxigenados.

5. Los compuestos oxigenados son materiales muy apreciados y de gran importancia comercial. Hasta ahora los técnicos en la materia han empleado procedimientos para la oxidación de diversos materiales olefinicos, como el propileno, empleando materiales muy activos tales como los perácidos. No obstante, el uso de estos materiales perácidos no ha sido satisfactorio por su alto costo y su reacción en cierto modo no selectiva.
10. Este invento tiene por objeto proporcionar un procedimiento perfeccionado para la oxidación de compuestos orgánicos no saturados de olefina.
15. Un fin particular del invento es proporcionar un procedimiento perfeccionado de oxidación que implica el uso de un hidroperóxido orgánico, un catalizador metálico y una substancia básica.
20. Asimismo este invento tiene por objeto proporcionar un método para la recuperación de compuestos oxigenados procedentes de la mezcla de la reacción de la oxidación, evitando al mismo tiempo la descomposición de los componentes de la mezcla.
25. Otros fines del invento se pondrán de relieve a lo largo de la descripción siguiente.
30. De acuerdo con el presente invento, los compuestos orgánicos que no tienen una saturación olefinica se convierten el óxido correspondiente por reacción



- con un hidropéroxido orgánico en presencia de un catalizador metálico. El invento también está relacionado con la citada reacción en la presencia adicional de una sustancia básica como el naptenato sódico. Como resultado de la práctica del invento presente, se consiguen considerables mejoras en la utilización selectiva del hidropéroxido orgánico en la reacción oxidante. Asimismo, el uso de la sustancia básica mejora los procedimientos de recuperación en alto grado. A través de la destilación de la mezcla de la reacción, la presencia del material básico estabiliza el hidropéroxido sin reaccionar y evita la descomposición de este hidropéroxido y la pérdida de su estructura de carbono.
5. Las temperaturas que pueden emplearse en el presente invento pueden variar ampliamente dependiendo de la reactividad y otras características del sistema particular. Se pueden emplear ampliamente temperaturas en la escala de -20 a 200°C , mejor de 0 a 150°C , y preferiblemente de 50 a 120°C . La reacción se lleva a cabo en unas condiciones de presión suficientes para mantener una fase líquida. Aunque se pueden emplear presiones subatmosféricas, son preferibles las presiones que se hallen normalmente entre la atmosférica y $70,31 \text{ kg/cm}^2$.
10. Los hidropéroxidos empleados en el invento son aquellos que tienen la fórmula ROOH en la que R es un radical substituido o sin substituir alquílico, cicloalquílico o aralquílico con aproximadamente 3 a 20 átomos de carbono. R puede ser un radical heterocíclico o si-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



314232

milar.

5. Son hidroperóxidos ilustrativos y preferidos el hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de etilbenzeno, hidroperóxido de butilo terciario, peróxido de ciclohexanona, hidroperóxido de tetralina, peróxido de cetona etílica de metilo, hidroperóxido de metilciclohexano, y similares. Un compuesto de hidroperóxido orgánico de utilidad para este invento es el producto peróxido que se forma por la oxidación con oxígeno molecular en fase líquida del ciclohexanol.

10. Los catalizadores de la oxidación comprenden compuestos de los siguientes cuerpos: Ti, V, Cr, Cb, Se, Zr, Nb, Mo, Te, Ta, W, Re, U. Estos cuerpos se caracterizan porque forman perácidos o por su uso como catalizadores de hidroxilación. Con mucho, los catalizadores preferidos son los compuestos de V, W, Mo, Ti y Se.

15. La cantidad de metal en solución utilizado como catalizador en el proceso de oxidación puede variar ampliamente, aunque como regla es preferible la utilización de al menos 0,00001 moles y mejor aún de 0,002 a 0,03 moles por mol de hidroperóxido presente. Parece ser que las cantidades superiores a 0,1 moles no ofrecen ventaja alguna sobre el uso de cantidades inferiores, aún cuando puedan emplearse de hasta 1 mol o más por mol de hidroperóxido. Los catalizadores permanecen disueltos en la reacción a lo largo del proceso y pueden volverse a utilizar en la reacción después de extraer de la misma los productos de la reacción.
20. Los compuestos de molibdeno comprenden las sales or-
- 25.
- 30.

- 5 -
314232

15



- gánicas de molibdeno, los óxidos tales como Mo_2O_3 , MoO_2 , MoO_3 , ácido molíbdico, los cloruros y oxiclóru-
ros de molibdeno, fluoruro de molibdeno, fosfato, sulfuro, y similares. Se pueden emplear los hetero-
5. -poliácidos que contengan molibdeno así como sus sa-
les; se dan como ejemplos el ácido fosfómolibdico y
sus sales sódicas y potásicas. Se pueden utilizar los
compuestos similares o análogos de los otros metales
mencionados así como sus mezclas.
10. Los componentes catalíticos se puedan emplear
en la reacción de la oxidación en forma de compuesto ó
mezcla que es soluble en principio en el medio de la
reacción. Aunque la solubilidad dependerá en cierto
modo del medio particular de la reacción que se em-
15. plee, una substancia soluble adecuada que se podría
emplear en este invento comprendería un hidrocarburo
soluble y compuestos organo-metálicos que posean una
solubilidad en metanol a la temperatura ambiente de al
menos 0,1 gramo por litro. Se dan como ejemplos ilus-
20. trativos de formas solubles de materiales catalíticos
los naftenatos, estearatos, octanatos, carbonilos y
otros por el estilo. También pueden emplearse diver-
sos quelatos, compuestos de asociación y sales de enol,
como por ejemplo, los aceto-acetonatos. Los compuestos
25. catalíticos específicos y de preferencia para su uso
con este invento son los naftenatos y carbonilos de
molibdeno, vanadio, tungsteno, titanio, renio, tánta-
lo, niobio y selenio. Los compuestos alcoxilos tales
como titanato tetrabutílico y tetranatos tetralquíli-
30. eos tienen gran utilidad.



- 6 -

314232

- Como sustrato, los materiales no saturados de olefina que se oxidan de acuerdo con el procedimiento de este invento comprenden olefinas alifáticas y alicíclicas substituidas o sin substituir que pueden ser hidrocarburos o ésteres o alcoholes, cetonas, éteres o sustancias similares. Los compuestos preferidos son aquellos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono aproximadamente, y preferiblemente los que tienen al menos 3 átomos de carbono. Son olefinas ilustrativas el etileno, propileno, butileno normal, isobutileno, los pentenos, los pentenos metílicos, los hexenos normales, los octenos, los dodecenos, ciclohexeno, ciclohexeno metílico, butadieno, estireno, estireno metílico, tolueno de vinilo, vinilciclohexano, los fenilciclohexenos, y similares. Se pueden usar olefinas que contengan halógeno, oxígeno, azufre y otros por el estilo que contengan substitutivos. Dichas olefinas substituidas están representadas por el alcohol de alilo, alcohol de metalilo, ciclohexanol, éter de dialilo, metacrilato de metilo, oleato de metilo, metilvinilcetona, cloruro de alilo, y similares. En general, todos los materiales olefínicos oxidados por los procedimientos empleados hasta la fecha pueden oxidarse de acuerdo con el procedimiento de este invento incluyendo los polímeros no saturados de olefina.

Las olefinas bajas que tienen de 3 a 4 átomos de carbono en una cadena alifática se oxidan con grandes ventajas mediante este procedimiento.

30. La clase de olefinas comúnmente denominadas

314232

15



- olefinas alfa u olefinas primarias se oxidan de una manera particularmente eficaz mediante este procedimiento. Es sabido por los expertos en el oficio que estas olefinas primarias, v.g., propileno, buteno-1, deceno-1, hexadeceno-1, etc., se oxidan con mayor dificultad que las demás formas de olefinas, con la única excepción del etileno. Otras formas de olefinas que se oxidan con mayor facilidad son las olefinas substituidas, alquenos con insaturación interna, cicloalquenos y otros por el estilo. Por ejemplo, se ha averiguado que el ciclohexeno se oxida fácilmente con todos los metales citados en esta memoria. Como demostración de este hecho véase la tabla 1. No obstante, se ha descubierto que tres de los catalizadores citados tienen una utilidad particular en la oxidación de una olefina primaria como el propileno; estos tres catalizadores son el molibdeno, titanio y tungsteno. También se ha descubierto que su actividad en la oxidación de olefinas primarias es sorprendentemente alta y pueden conducir a una gran selectividad de propileno a óxido de propileno. Estas grandes selectividades se obtienen en altas conversiones de hidroperóxido, un 50% o más, cuyos niveles de conversión tienen una gran importancia para la utilización comercial de esta técnica.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

En la oxidación del sustrato, la proporción de sustrato con respecto a los compuestos peroxior-
gánicos puede variar dentro de una escala muy amplia. En general, se emplean proporciones molares de grupos olefínicos en los sustratos con respecto al

30.



hidroperóxido dentro de la amplia escala de 0,5:1 a 100:1, siendo de desear la proporción de 1:1 a 20:1, preferiblemente de 2:1 a 10:1.

5. La concentración de hidroperóxidos en la mezcla de la reacción de oxidación del sustrato al principio de la reacción será normalmente del uno por ciento o mayor, aunque se pueden emplear con efectividad menores concentraciones.

10. La reacción de oxidación del sustrato se puede realizar en presencia de un disolvente y, de hecho, en general es preferible utilizar uno. Generalmente, los disolventes acuosos no son aconsejables. Entre las sustancias apropiadas se encuentran los hidrocarburos, que pueden ser alifáticos, nafténicos o aromáticos, y los derivados oxigenados de estos hidrocarburos. Preferiblemente, el disolvente ha de tener la misma estructura de carbono que el hidroperóxido que se use, al objeto de minimizar o anular los problemas de separación del disolvente.

15. Las sustancias básicas que se emplean en este invento son los compuestos de metal alcalino o los compuestos de metal alcalino térreo. En particular son preferibles los compuestos de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, rubidio, cesio, estrontio y bario. Los compuestos que se hayan de emplear son aquellos que sean solubles en el medio de la reacción. No obstante, se pueden emplear formas insolubles que son eficaces cuando se dispersan en el medio de reacción. Se pueden emplear compuestos de ácido orgánico como acetato metálico, naftenato, estearato, octoato,

20.
25.
30.

314232



- butirato y otros por el estilo. Además, se pueden emplear sales inorgánicas como carbonato sódico, carbonato magnésico, fosfato trisódico, y otras parecidas. Las especies preferidas en particular de
5. sales metálicas comprenden naftenato de sodio, potasio, estearato, carbonato de magnesio y similares. Se pueden emplear los hidróxidos y óxidos de compuestos de metal alcalino y alcalino-térreo. Son ejemplos de éstos el NaOH, MgO, CaO, Ca(OH)₂, K₂O, y otros semejantes. Se pueden usar también alcóxidos, v.g., etilato sódico, cumilato potásico, fenato sódico, etc. Las amidas como Na NH₂ pueden usarse como sales de amonio cuaternario. En general, se puede usar cualquier compuesto de metales alcalinos o alcalino-térreos que produzcan una reacción básica en agua.
- 10.
15. El compuesto se emplea durante la reacción de oxidación en una cantidad de 0,05 a 10 moles/mol de catalizador de oxidación, siendo mejor el uso de 0,25 a 3,0 moles y preferiblemente de 0,50 a 1,50.
20. Se ha averiguado que se consigue una gran mejora de eficacia en la utilización de hidroperóxidos orgánicos en la oxidación como resultado de la incorporación del compuesto básico en el procedimiento de reacción.
25. Es decir, utilizando el compuesto básico, el resultado obtenido es una mayor producción de compuestos oxigenado basado en el hidroperóxido consumido. Asimismo, una gran cantidad del hidroperóxido consumido se reduce a alcohol en lugar de a otros
30. productos no aprovechables, mediante el procedimiento

314232



de este invento.

5. Además, mediante el uso de un compuesto básico es posible el empleo de proporciones menores de compuesto no saturado con respecto a hidropéroxido mejorando así las conversiones de compuesto no saturado al par que se mantienen selectividades de reacción satisfactoriamente altas.

10. Aun más, otra ventaja importante del invento es la mejora de estabilidad impartida a la mezcla de la reacción que sale de la zona de oxidación, como resultado de la presencia del citado compuesto básico. La descomposición de hidropéroxido no convertido en compuestos que tengan una estructura diferente de carbono, por medio de técnicas posteriores de recuperación, queda suprimida de manera muy significativa.

15. Los ejemplos siguientes ilustran la práctica del invento. Los porcentajes se dan por peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

20. Se cargaron en un recipiente de reacción 65 gramos de líquido consistente en el 12,9% de hidropéroxido de cumeno, 18,5% de cumeno, 33,7% de alcohol de cumilo, 34,5% de propileno y 0,4% de naftenato de molibdeno (con un contenido del 5% de Mo). También se incluyó en dicha carga 0,285 gramos de cumeno de naftenato sódico que contenía un 0,84% de sodio proporcionando así 50 moles por ciento basado en el molibdeno. El tiempo de la reacción fué de tres horas y la temperatura de dicha reacción fué de 90°C. La conversión de hidropéroxido de cumeno fué del 94,9% y la selectividad a

25.

30.

314232



óxido de propileno fué un 91% (basada en el hidropéroxido).

5. A modo de contraste, cuando se repitió la operación durante una hora a 90°C con la excepción de que no se añadió naftenato de sodio, reaccionó un 94,4% de hidropéroxido de cumeno con un 2,5% de selectividad a óxido de propileno.

10. En los ensayos anteriores, se destilaron las mezclas del producto de la oxidación para separar el óxido de propileno. A una temperatura de 130°C del recipiente de destilación en el ensayo sin naftenato de sodio, todo el hidropéroxido de cumeno de la mezcla se descompuso en alcohol de cumilo y también en acetofenona y fenol. Esta última descomposición no es de desear puesto que se pierde la estructura Cg evitando de este modo que se pueda volver a utilizar el material. Además, un gran porcentaje del alcohol de cumilo contenido en la mezcla se deshidrató a estireno de metilo alfa lo cual no es de desear en este punto debido a la formación de polímero.
- 15.
- 20.

25. En el ensayo en el que se empleó naftenato de sodio a la misma temperatura de destilación solamente se descompuso el 30% de hidropéroxido de cumeno sin reaccionar. Tampoco existió una deshidratación sensible del alcohol de cumilo.

EJEMPLO 2

30. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 en una serie de ensayos en cada uno de los cuales se utilizó una mezcla que contenía un 12,9% de hidropéroxido de cumeno, un 18,4% de cumeno, un 33,8% de alcohol de

314232



5. cumeno, un 34,5% de propileno y un 0,4% de naftenato de molibdeno (con un contenido del 5% de Mo). En los diferentes ensayos se emplearon cantidades variables de naftenato de sodio. Todos los ensayos se llevaron a cabo a 90°C. La tabla siguiente muestra los resultados obtenidos:

T A B L A 1

<u>Ensa</u> <u>yo Nº</u>	<u>Mol % *</u> <u>Sodio como</u> <u>Naftenato</u>	<u>Tiempo</u> <u>Horas</u>	<u>Conversión %</u> <u>Hidroperóxido</u> <u>de cumeno</u>	<u>Selectividad **</u> <u>a óxido de</u> <u>propileno - %</u>
1	0	1	92,3	70,6
2	25	1	82,9	81,2
3	50	2	89,6	100,0
4	100	2	18,8	93,2

* Basado en Mo

** Basado en el hidroperóxido convertido.

EJEMPLO 3

10. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 en una serie de ensayos utilizando una mezcla que contenía el 46,4% de óxido de cumeno, conteniendo una 42,2% de hidroperóxido de cumeno, un 26,2 % de alcohol de cumilo, un 27% de propileno y 0,4% de naftenato de molibdeno. En los distintos ensayos se usaron diversos naftenatos de metal alcalino y alcalino térreo. Los ensayos 5-9 se llevaron a cabo a 90°C y los ensayos 10-22 a 100°C. La tabla siguiente muestra los resultados obtenidos.

314232

T A B L A 2



Ensa- yo NR	Mol % de Nafte- nato metálico basado en Mo	Tiempo Horas	% de conversión de hidroperóxi- do de cumeno	% de Selec- tividad a Oxido de propileno
5	0	2	72,0	43,6
6	50-Li	2	85,8	59,3
7	50-K	2	74,3	60,2
8	50-Mg	2	73,2	51,3
9	50-Ca	2	71,6	57,7
10	0	2,5	94,9	42,8
11	100-Li	2,5	97,8	66,6
12	100-Na	2,5	89,9	79,6
13	100-K	2,5	88,0	89,7
14	100-Mg	2,5	90,0	52,9
15	100-Ca	2,5	85,9	61,8
16	0	2,5	95,6	58,6
17	50-Li	2,5	97,8	45,8
18	50-Na	2,5	86,8	65,5
19	50-K	2,5	89,6	67,2
20	50-Mg	2,5	90,7	51,7
21	150-Ca	2,5	91,3	52,3
22	150-Li	2,5	93,7	70,3

EJEMPLO 4

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 utili-
zando una carga de 50 gramos del 14% de hidroperóxido
de etilbenceno en benceno etílico, 10,5 gramos de propi-
leno y 0,2 gramos de naftenato de molibdeno al 5%. La
duración de la reacción fué de una hora a 90°C. Se usó
aproximadamente 0,27 gramos de naftenato de potasio en



5. cumeno con un contenido del 1,5% de potasio proporcionando así un porcentaje molar del 100% de potasio como naftanato basado en el molibdeno; la conversión de hidroperóxido fué del 91,5% con una selectividad del 89,8% a óxido de propileno. Sin el naftanato de potasio la conversión de hidroperóxido fué del 92,4% con una selectividad a óxido de propileno del 78,6%.

EJEMPLO 5

10. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 utilizando una carga de 20 gramos de hidroperóxido de cumeno al 40% en cumeno, 12,3 gramos de ciclohexano y 0,1 gramo de naftenato de vanadio al 3,4%. La duración de la reacción fué de 1 hora y la temperatura de 90°C. Utilizando 100 moles % de sodio como naftenato basado en vanadio, la conversión de hidroperóxido fué del 97,2% con el 98,6% de selectividad a óxido de ciclohexeno. Sin el naftenato de sodio, la conversión de hidroperóxido fué del 98,4% con un 91,3% de selectividad a óxido de ciclohexeno.

20. EJEMPLO 6

25. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 utilizando una carga de 10 gramos de hidroperóxido de butilo terciario, 10 gramos de alcohol de butilo terciario, 10 gramos de buteno-1, y 0,2 gramos de naftenato de molibdeno al 5%. La duración de la reacción fué de 3 horas a una temperatura de 130°C. Usando 100 moles por ciento de potasio como naftenato basado en molibdeno, la conversión de hidroperóxido fué de 98,4% con un 78,9% de selectividad a óxido de buteno. Sin el naftenato de potasio, la conversión de hidroperóxido fué
- 30.



5 JUN 1965

del 99,3% con una selectividad del 49,6% a epóxido.

EJEMPLO 7

5. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 utilizando una carga del 31,2% de óxido de cumeno que contenía el 42,2% de hidroperóxido de cumeno, el 33,8% de alcohol de cumilo, el 34,6% de propileno y un 0,4% de natenato de molibdeno al 5%. Se realizaron una serie de ensayos a 110°C utilizando un aditivo de MgCO₃ en polvo. La tabla siguiente muestra los resultados obtenidos:

10.

T A B L A 3

<u>Ensa- yo Nº</u>	<u>% Molar de MgCO₃ basa do en Mb</u>	<u>Tiempo Horas</u>	<u>% de conversión de hidroperóxi- do de cumeno</u>	<u>Selectividad a óxido de propileno-%</u>
23	0	0,5	99,6	53,4
24	100	1,5	99,7	79,8
25	1000	1,5	99,8	67,2

EJEMPLO 8

15. Se llevaron a cabo una serie de ensayos para oxidar ciclohexeno a óxido de ciclohexeno utilizando hidroperóxido etílico de fenilo alfa. Se mezclaron aproximadamente 50 gramos de hidroperóxido etílico de fenilo alfa al 35% por peso en etilbenceno con 100 gramos de ciclohexeno. Se añadieron en muestras de 5 gramos de esta mezcla los catalizadores indicados a continuación y se reaccionó cada muestra durante 1 hora

20. a 70°C. La conversión se refiere a conversión a hidropéroxido y la selectividad a la cantidad de óxido de ciclohexano. formado basado en el hidroperóxido convertido en otro producto.



314232

T A B L A
4

<u>Ensa</u> <u>yo</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Conver</u> <u>sión</u>		<u>Selecc</u> <u>tividad</u>
		<u>gms</u>	<u>%</u>	<u>%</u>
1	Naftenato Mo (5% Mo)	0,02	100	95
2	Naftenato V (3,4% V)	0,02	97	95
3	Titanato de tetrabutilo	0,02	98	80
4	Heptóxido de renio	0,01	100	20
5	Carbonilo de tungsteno	0,005	98	95
6	Acetonato acetílico de niobio		51	95
7	Naftenato de niobio (4,84% Nb)	0,02	67	95
8	Naftenato de tántalo (9,42% Ta)	0,02	44	90

EJEMPLO 9

5. Se mezclaron aproximadamente 3 gramos de MoO₃ comercial con 5 gramos de hidroperóxido de butilo terciario y 10 gramos de butanol terciario. Se calentó esta mezcla a 75°C por espacio de 6 horas.

10. Se filtró la mezcla resultante para extraer el MoO₃ sólido y se combinó el filtrado, que contenía una pequeña cantidad de catalizador disuelto, con un peso igual de ciclohexano y se reaccionó a 80°C durante 3 horas. La conversión de hidroperóxido fue del 82% y la selectividad de la reacción a óxido de ciclohexeno basado en el hidroperóxido fue del 93%.

15. Se repitió el procedimiento anterior utilizando 3 gramos de Nb₂O₅ recién precipitado en lugar de los 3 gramos de MoO₃. La conversión de hidroperóxido fue del 43% y la selectividad a ciclohexeno basado en hidroperóxido fue del 91%.



314232

EJEMPLO 10

Se realizaron una serie de ensayos para oxidar propileno a óxido de propileno. En cada caso se cargaron 20 gramos de una solución al 34,6% de hidroperóxido etílico de fenilo alfa en benceno etílico en un recipiente de reacción a alta presión junto con 20 gramos de propileno y la cantidad indicada de catalizador. Se llevó a cabo la reacción por espacio de 1 hora a 110°C. La tabla siguiente indica los resultados obtenidos; la conversión y selectividad son como se indicó en la Tabla 4;

T A B L A 5

<u>Ensa yo</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Conversión</u>		<u>Selectividad</u>
		<u>grs</u>	<u>%</u>	<u>%</u>
11	Naftenato Mo (5% Mo)	0,2	97,2	70,8
12	Naftenato Ti (2,5% Ti)	0,2	54,0	55,3
13	Naftenato Ta (9,4% Ta)	0,2	25,0	22,8
14	Naftenato Nb (4,84 Nb)	0,2	22,0	20,0
15	Naftenato W (5% W)	0,4	83,0	65,0

EJEMPLO 11

Se repitió el Ejemplo 10 utilizando 20 gramos de hidroperóxido de cumeno al 27,5% en alcohol de cumilo (carbinol fenilo de dimetilo) y 20 gramos de propileno. Utilizando 0,1 gramos de catalizador de titanato de tetrabutilo en la reacción cuya duración fue de 1 hora a 110°C, la conversión de hidroperóxido fue del 23,8% y la selectividad a óxido de propileno fue del 62,3%.

- 18 -
314232



Usando 0,2 gramos de titanato de tetrabutilo en las mismas condiciones, la conversión fué del 44,6% y la selectividad del 61,5%.

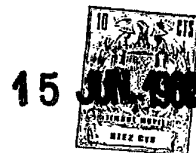
5. Los resultados anteriores demuestran con claridad el perfeccionamiento real e importante conseguido en el uso de hidropéroxido en la producción del óxido correspondiente mediante la práctica del procedimiento de este invento.

10. El procedimiento se puede realizar en tandas, o de una manera intermitente o continua. En este último caso, la reacción de oxidación del substrato puede llevarse a cabo en una zona de reacción alargada tal como en un tubo, torre o pluralidad de recipientes de reacción conectados en serie y el hidropéroxido se puede
15. introducir en puntos espaciados a lo largo del trayecto del flujo de la solución.

En general las mezclas de la reacción de oxidación se destilan al objeto de separar el óxido producido aunque se pueden utilizar otras técnicas de separación.
20. Son apropiadas las temperaturas de destilación de aproximadamente -40 a 200°C en la parte alta de la columna de destilación y de 20 a 250 en los fondos a una presión subatmosférica, atmosférica o sobreatmosférica.

A la vista de los descubrimientos expuestos anteriormente, determinadas variaciones y modificaciones se pondrán de manifiesto a los técnicos en la materia,
25. y se intenta incluir en el invento todas esas variaciones y modificaciones a excepción de las que no queden comprendidas en el alcance de las reivindicaciones adjuntas.
30.

314232
19



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.
5. También se hace constar que el invento corresponde a unas Solicitudes de Patente presentadas en Norteamérica, con fecha 15 de junio de 1964 nº 375.313 y 9 de
10. noviembre de 1964 nº 410.009; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDI-
15. MIENTO PARA LA OXIDACION DE OLEFINAS CON HIDROPEROXIDOS ORGANICOS", caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento para la oxidación de olefinas con hidroperóxidos orgánicos, caracterizado porque comprende la puesta en contacto de un compuesto no saturado de olefina en fase líquida con un hidroperóxido orgánico en condiciones de oxidación en presencia de una
20. cantidad adecuada de catalizador de oxidación y en presencia de una cantidad de compuesto básico con eficacia para promover la efectividad de la reacción oxidante.
25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado catalizador de oxidación se elige del grupo consiste en Mo, W, V y Se.
30. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado compuesto básico se elige del grupo consistente en compuestos metálicos alca-

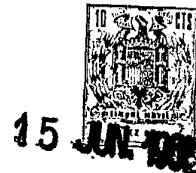


314232

linos o alcalino térreos.

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado compuesto no saturado es una olefina baja que tiene de 2 a 4 átomos de carbono.
10. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado hidroperóxido orgánico tiene la fórmula ROOH en la que R es un radical con 3 a 20 átomos de carbono y se elige del grupo consistente en radicales alquílicos, cicloalquílicos y aralquílicos.
15. 6ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque comprende la puesta en contacto de un compuesto no saturado de olefina en fase líquida con un hidroperóxido orgánico a una temperatura dentro de la escala de -20 a 200°C en presencia de una cantidad adecuada de un catalizador de oxidación elegido en el grupo que consiste en Mo, W, V y Se, y en presencia de 0,05 a 10 moles de un compuesto básico por mol de catalizador de la oxidación, hallándose la proporción molar de compuesto no saturado con relación al hidroperóxido orgánico en el orden de 0,5 :1 a 100:1.
20. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el compuesto no saturado es propileno, el hidroperóxido orgánico es hidroperóxido de cumeno y el catalizador de la oxidación es Mo.
25. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el compuesto no saturado es propileno, el hidroperóxido orgánico es hidroperóxido
- 30.

31 4232



de etilbenceno y el catalizador de la oxidación es Mo.

5. 9ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque se recuperan óxidos orgánicos a partir de una mezcla de oxidación que contiene al mismo y que también contiene hidroperóxido orgánico cuyo procedimiento comprende la incorporación en dicha mezcla de un compuesto básico y la destilación de la misma para separar el óxido orgánico.

10. 10ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque comprende la reacción de un compuesto no saturado de olefina con un hidroperóxido orgánico en presencia de un catalizador elegido en el grupo que consiste en Ti, Cr, Nb, Zr, Ta, Ta, Re, y U.

15. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el catalizador se elige del grupo Ti, Ta, Nb y Re.

20. 12ª.- "Procedimiento para la oxidación de olefinas con hidroperóxidos orgánicos", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 JUN 1966

25. Madrid

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ARBO Y MODEY

... .. González Ruiz