

316484



PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 792-Spain  
=====

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento para la preparación de oxidos de olefinas".

-----

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

-----

El presente invento se relaciona con la epoxidación de olefinas  $C_3 - C_4$ . En forma más particular, el invento se refiere a la epoxidación con oxígeno molecular de olefinas en presencia de compuestos de molibdeno y tungsteno como catalizadores.

5.

316484



- La producción de compuestos de oxirano a partir de olefinas  $C_3 - C_4$  bajas ha sido objeto de extensas investigaciones. Se han desarrollado métodos para la producción de materiales de gran valía como el óxido de propileno y compuestos semejantes, pero aún queda mucho por hacer con relación a la facilidad de producción y economía de estos materiales.
5. Un objeto de este invento es proporcionar un método perfeccionado para la producción de compuestos de oxirano a partir de las olefinas.
10. Un objeto particular del invento es proporcionar un método para la producción de compuestos de oxirano a partir de olefinas bajas que tengan de 3 a 4 átomos de carbono.
15. El fin especial del invento es proporcionar un método perfeccionado para la producción de óxido de propileno por reacción de oxígeno y propileno.
20. Otros fines del invento se pondrán de manifiesto en el transcurso de la descripción siguiente.
25. De acuerdo con el invento, se ha descubierto que las olefinas  $C_3 - C_4$  se pueden epoxidar al correspondiente compuesto de oxirano directamente por reacción con oxígeno molecular en presencia de catalizadores de molibdeno y tungsteno. Los catalizadores de molibdeno son con muchos los mejores en esta reacción particular. Al poner en práctica el invento, la olefina en fase líquida se pone
- 30.

316<sup>3</sup>484



5. en contacto con oxígeno molecular en presencia de una cantidad catalítica de compuesto de molibdeno o tungsteno en condiciones que conducen a la formación de compuesto de oxirano. El empleo de los catalizadores especificados en particular da por resultado unos perfeccionamientos sobresalientes en la selectividad de la reacción deseada y en las producciones conseguidas de los productos deseados.

10. El presente invento se aplica a los hidrocarburos olefínicos que tienen de 3 a 4 átomos de carbono. Específicamente, se tratan en este invento el propileno, butileno e isobutileno.

15. Al poner en práctica el invento, la olefina en fase líquida se pone en contacto con gas que contiene oxígeno molecular. Se puede emplear gas oxígeno puro aunque se emplea preferiblemente el aire como fuente de dicho oxígeno molecular. El invento se puede llevar a la práctica empleando un gas que contenga mayores o menores cantidades de oxígeno del que normalmente contiene el aire. Por ejemplo, se puede emplear aire diluido con nitrógeno u otro gas inerte así como aire que se haya enriquecido con oxígeno.

20. La reacción del invento se lleva a cabo en presencia de catalizadores de molibdeno y/o tungsteno, El catalizador se emplea convenientemente en forma de un compuesto orgánico o inorgánico de los mismos. De preferencia, se emplea el catalizador en forma de un compuesto que es soluble en la reacción líquida y en la mezcla. Se dan como ejemplos ilustrativos que se pueden emplear, las sales

25.

30.

316484



- de ácidos orgánicos tales como el ácido acético, ácido esteárico, ácido nafténico, y otros similares. El naftenato de molibdeno es un compuesto catalizador preferido de manera especial. Otros compuestos apropiados en forma específica son el acetato de molibdeno, estearato de molibdeno, naftenato de tungsteno, carbonato de tungsteno y otros semejantes. Otros compuestos comprenden óxidos como el  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ , ácido molíbdico, los cloruros y oxicluros de molibdeno, fluoruro de molibdeno, fosfato, sulfuro y otros por el estilo. Se pueden emplear los heteropoliácidos que contienen molibdeno así como sus sales; se dan como ejemplos el ácido fosfomolíbdico y las sales de sodio y potasio del mismo. Se pueden emplear compuestos análogos o similares de tungsteno, así como sus mezclas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los componentes catalíticos se pueden emplear en la reacción de epoxidación en la forma de un compuesto o mezcla que es soluble en principio en el medio de la reacción. A pesar de que la solubilidad dependerá en cierto modo del medio particular de reacción empleado, las sustancias solubles apropiadas que considera el invento comprenderían compuestos organometálicos de hidrocarburo soluble con una solubilidad en metanol a la temperatura ambiente de al menos 0,1 gramo por litro. Los naftenatos, estearatos, octoatos, carbonatos y otros por el estilo son formas solubles ilustrativas de materiales catalíticos. También se pueden emplear diversos quelatos, compuestos de asociación y
- 20.
- 25.
- 30.



316484

sales de enol, tales como, por ejemplo, acetilacetatos. Los compuestos catalíticos específicos y preferidos de este tipo para su empleo con este invento son los naftenatos y carbonatos de molibdeno y tungsteno.

5. De preferencia, se emplean sustancias básicas en este invento con el catalizador. De estas sustancias, son apropiadas los compuestos de metal alcalino o de metal alcalino térreo. Son particularmente preferidos los compuestos de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, rubidio, cesio, estroncio y bario. Los compuestos que se emplean son aquellos que se disuelvan mejor en el medio de la reacción. No obstante, se pueden emplear formas insolubles y son eficaces cuando se dispersan en el medio de la reacción. Se pueden emplear compuestos de ácidos orgánicos tales como el acetato metálico, naftenato, estearato, octoato, butirato y otros semejantes. También se pueden emplear las sales inorgánicas como el carbonato de Na, carbonato de Mg, fosfato trisódico y otras por el estilo. Las especies preferidas de sales metálicas comprenden el naftenato sódico, potasio, estearato, carbonato de magnesio y otros semejantes. Se pueden utilizar hidróxidos y óxidos de compuestos alcali y de metal alcalinotérreo. Se dan como ejemplo el NaOH, MgO, CaO,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , KO y otros por el estilo. Se pueden usar alcóxidos, v.g., etilato de Na, cumilato de K, fenolato de Na. Se pueden emplear amidas como la  $\text{NH}_2$  de Na así como las sales de amonio cuaternario. En ge
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

316484



neral, se pueden utilizar cualquier compuesto de metales alcalinos o alcalino térreos que den una reacción básica en agua.

5. Las substancias básicas se emplean durante la reacción de la epoxidación en una cantidad de 0,05 a 10 moles/mol de catalizador de epoxidación del metal, siendo de deseear una cantidad comprendida entre 0,25 y 3,0 y preferiblemente entre 0,50 y 1,50. Se ha descubierto que como resultado de la incorporación del compuesto básico en la instalación de la reacción, se consiguen rendimientos significativamente perfeccionados en la epoxidación.

10. La reacción se realiza en una temperatura comprendida dentro de los amplios límites de 50 a 250°C, y preferiblemente entre 80 a 150°C. La presión de la instalación es suficiente para mantener la olefina en fase líquida. Por ejemplo se pueden emplear presiones de hasta 1000 atmósferas, dependiendo del tipo de instalación o sistema empleado.

15. Según el invento, es preferible el empleo de disolventes aún cuando éste se puede desarrollar sin el empleo de dichos disolventes. Los disolventes preferidos son los alcoholes terciarios. Se dan como ejemplo de estos alcoholes terciarios: alcohol butílico terciario, carbinol dimetílico de fenilo y otros por el estilo. Otros disolventes comprenden hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, y los hidrocarburos clorados, que también se pueden emplear en el invento.
- 20.
- 25.
- 30.



316484  
Al realizar la epoxidación según

este invento, es preferible que el catalizador se añada a la olefina o solución de olefina en disolvente en una cantidad comprendida entre el 0,001 al 0,5 por ciento de metal. La escala preferible de concentración de catalizador es la comprendida entre el 0,005 y el 0,08 por ciento del metal presente.

5. En general, es preferible añadir oxígeno molecular en una proporción suficiente para asegurar una absorción substancialmente completa del oxígeno.

10. Normalmente es de desear el reaccionar solamente una parte de la olefina por lote en el tipo de reacción por tandas o por paso en una operación continua. Generalmente las conversiones de olefina de aproximadamente el 5 al 50 por ciento son las más preferidas.

15. Se comprende que después de la separación del compuesto oxirano de la mezcla de la reacción de la manera conocida, es conveniente reciclar la olefina sin reaccionar en una reacción siguiente.

20. Los ejemplos siguientes sirven de ilustración del invento:

EJEMPLO 1

25. Se carga en un reactor una solución que contiene el 25% en peso de t-butanol y el 75% en peso de propileno. A esta solución se añade catalizador de naftenato de molibdeno. Se

30.

316484

13



Pasa aire por el reactor a 110°C y 72,53 Kg/cm<sup>2</sup> durante cuatro horas. Se inyecta propileno en el aire alimentado en una proporción suficiente para equilibrar las pérdidas en la corriente de gas de purga para que la cantidad de material en el reactor sea constante.

5.

Al final de este periodo se filtra y analiza el efluente de la reacción. Se ha descubierto que la conversión del propileno es -

10.

de aproximadamente un 10% con una selectividad del 68% a óxido de propileno, basado en el propileno convertido.

#### EJEMPLO 2

Se lleva a cabo una operación -

15.

similar a la del Ejemplo 1 a excepción de que el catalizador es un catalizador corriente de nafteato de manganeso. La selectividad resultante concuerda con lo expuesto sobre el papel, es decir, aproximadamente un 45% de selectividad en un 10% de conversión.

20.

A continuación se expone un ejemplo que demuestra la ventaja del empleo de tungsteno:

#### EJEMPLO 3

25.

Cuando se repite el Ejemplo 1 empleando hexacarbonilo de tungsteno como catalizador, la selectividad es del 65%. Se empleó un -

0,02% en peso de metal tungsteno basado en el material de la carga.

30.

316484



1965

EJEMPLO 4

Se repite el Ejemplo 1 empleando naftenato sódico en una cantidad de 50 moles por ciento basado en el molibdeno.

5. La conversión del propileno es - del 10% con un 73% de selectividad a óxido de pro- pileno basado en el propileno convertido.

N O T A

10. Descrita suficientemente la natu- raleza del invento, así como la manera de reali- zarlo en la práctica, debe hacerse constar que - las disposiciones anteriormente indicadas son sus- ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se
15. hace constar que el invento corresponde a una so- licitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 13 de agosto de 1.964, bajo el número Ser. No. 389.490, acogiéndose por tanto a los benefi- cios que conceden los Convenios Internacionales -
20. 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: "PROCE- DIMIENTO PARA LA PREPARACION DE OXIDOS DE OLEFINAS"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento para la prepa- ración de óxidos de olefinas, caracterizado porque comprende el reaccionar una olefina que tiene de 3 a 4 átomos de carbono en fase líquida con oxígeno molecular en presencia de una cantidad catalítica
30. de un ión catalizador elegido del grupo consisten-

316484



te en ión de molibdeno e ión de tungsteno.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 en el que la olefina es propileno.

5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el ión catalizador es un ión de molibdeno.

10. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende el poner en contacto propileno en fase líquida con oxígeno molecular a una temperatura comprendida entre 50 a 250°C en presencia de una cantidad catalítica de catalizador de ión de molibdeno.

15. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende el poner en contacto propileno en fase líquida con oxígeno molecular a una temperatura entre 50 a 250°C en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de ión de tungsteno.

20. 6ª.- Procedimiento para la preparación de óxidos de olefinas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

13 AGO. 1965

México,

FRANCO INTERNATIONAL, INC.,

RODRIGUEZ ACEBO Y MODER