

32010



1er. CERTIFICADO DE ADICION

Case 741A.
=====

Memoria Descriptiva

sobre

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 307.877 presentada el 7 de enero de 1.965, por: "Procedimiento para preparar un epóxido."

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

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción simultánea de estireno o un estireno sustituido y un compuesto oxirano. Se relaciona especialmente con la producción simultánea de estireno y un compuesto oxirano tal como óxido

5.



1965

de propileno. **320168**

Los compuestos oxiranos y estirenos son materiales de enorme importancia comercial.

Los métodos anteriores de producción separada de estos materiales no han resultado enteramente satisfactorios desde el punto de vista de las producciones y economías de explotación.

Un importante objeto de esta invención es la provisión de un método para la producción simultánea de un compuesto estireno y un compuesto oxirano.

Un objeto especial de la invención es la provisión de un procedimiento para la producción simultánea de estireno o alfa-metil-estireno y un compuesto oxirano.

Un objeto particular es la provisión de un procedimiento para la producción simultánea de estireno o alfa-metil-estireno y óxido propilénico.

Otros inventos resultarán evidentes por la siguiente descripción de la invención.

De acuerdo con la invención, se reacciona un hidroperóxido alfa-aralquílico con un compuesto olefínicamente insaturado bajo condiciones epoxidantes. Mediante esta reacción, el compuesto olefínicamente insaturado se convierte en el correspondiente compuesto oxirano, en tanto que el hidroperóxido alfa-aralquílico se convierte al correspondiente alfa-aralquil-alcohol. Subsiguientemente, este alcohol aralquílico se deshidrata en el correspondien

320168



te estireno.

El adjunto dibujo ilustra una versión de la invención.

Los hidroperóxidos empleados son derivados de hidrocarburos alquilaromáticos que tienen por lo menos un átomo de hidrógeno en un carbono adyacente al anillo. Los hidrocarburos alfa-aralquílicos que son útiles en esta invención tienen la fórmula general:

10.



en la que R, R' y R'' pueden ser, cada una de ellas, hidrógeno o un radical alquílico, que tenga preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, y A es un anillo aromático. El anillo aromático A puede ser el del benceno y puede ser sustituido con radicales fluor, cloro, bromo, nitro, alcoxilo, acilo, o carboxilo (o ésteres de ellos). El anillo puede tener una o más cadenas laterales con hasta 20 átomos de carbono en cada cadena, cuyas cadenas pueden ser ramificadas. Los hidroperóxidos alfa-aralquílicos tienen la fórmula:

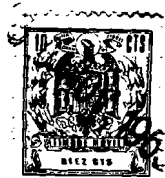
25.



en la que R, R' y R'' y A son como se indica anteriormente. Ejemplos son los hidroperóxidos de tolueno, etilbenceno, cumeno, p-etiltolueno, isobutilbenceno,

30.

320168



tetralina, diisopropilbenceno, p-isopropiltolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, fenilcicloexeno y similares. Las especies preferidas son las derivadas del cumeno, es decir hidroperóxido alfa, alfa-dimetil-ben
5. cílico y el etíl benceno, es decir el hidroperóxido alfa-fenil-etílico.

Más preferiblemente, en la presen
te invención se preparan los hidroperóxidos mediante oxidación del hidrocarburo alquilaromático. La oxida
10. ción se efectúa empleando oxígeno molecular proporcio
nado por aire, aunque puede emplearse oxígeno puro, así como oxígeno en mezcla con gas inerte en concen-
traciones mayores o menores, que el aire. Las tempe-
raturas de oxidación que pueden emplearse son en ge-
15. neral del orden de 40 a 180°C y preferiblemente de -
90 a 140°C y las presiones de 1,055 a 70,31 kg/cm².
y preferiblemente de 2,19 a 10,55 kg/cm². La oxida-
ción se continúa hasta que se ha convertido en el hi-
droperóxido del 1 al 70% aproximadamente, y del 10 -
20. al 50% preferiblemente, del alquil aromático.

Pueden utilizarse varios aditivos de tipo conocido durante la oxidación del aromático alquílico para favorecer la producción de hidroperóxidos.

25. El efluente de oxidación del hidro
carburo comprende una solución del hidroperóxido en hidrocarburo junto con algún alcohol formado durante la oxidación. Este efluente puede emplearse en la -
epoxidación sin concentrar el hidroperóxido o bien -
30. puede diluirse el efluente de la oxidación para con-

- 5 -
320168



centrar primeramente el hidroperóxido.

La epoxidación con empleo del hidroperóxido alfa-aralquílico se efectúa en presencia de catalizadores de epoxidación, que pueden ser compues

5. tos de los siguientes elementos: Ti, V, Se, Cr, Zn, Nb, Ta, Te, U, Mo, Ta, W y Re, siendo los catalizadores preferidos los compuestos de Mo, Ti, V, W, Re, Se, Nb y Te.

10. La cantidad de metal en solución empleada como catalizador en el procedimiento de epoxidación puede variarse ampliamente, aunque por regla general es deseable usar por lo menos $1 \cdot 10^{-5}$ mol y preferiblemente de $2 \cdot 10^{-3}$ a $3 \cdot 10^{-2}$ moles por mol de hidroperóxido presente. Unas cantidades superiores a 0,1 mol aproximadamente, no parecen proporcionar ninguna ventaja respecto a cantidades menores, si bien pueden emplearse cantidades de hasta un mol o más por mol de hidroperóxido. Los catalizadores permanecen disueltos en la mezcla de reacción después de la separación de los productos de la misma. Los compuestos de molibdeno incluyen las sales orgánicas de molibdeno, los óxidos tales como Mo_3O_3 , MoO_3 , ácido molibdico, los cloruros y oxiclорuros de molibdeno, fluoruro de molibdeno, fosfato, sulfuro de molibdeno, etc. Pueden utilizarse heteropoliácidos que contengan molibdeno, como asimismo sus sales; ejemplos incluyen al ácido fosfomolibdico y a sus sales sódicas y potásicas. Pueden usarse compuestos similares o análogos de los otros metales mencionados, como igualmente mezclas de ellos.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



320168

Los componentes catalíticos pueden

emplearse en la reacción de epoxidación en forma de un compuesto o mezcla que sea inicialmente soluble en el medio de reacción. Aunque la solubilidad dependerá en cierto modo del particular medio de reacción

- 5. empleado, una sustancia adecuadamente soluble considerada por la invención incluiría compuestos organometálicos solubles en hidrocarburos, que tengan una solubilidad en metanol, a temperatura ambiente, de 0,1
- 10. gramo por litro por lo menos. Formas solubles ilustrativas de los materiales catalíticos son los naftenatos, estearatos, octoatos, carbonilos y similares. También pueden usarse varios quelatos, compuestos de asociación y sales enólicas, tales como por ejemplo
- 15. aceto-acetonatos. Compuestos catalíticos específicos y preferidos de este tipo, para su empleo en la invención, son los naftenatos y carbonilos de molibdeno, vanadio, titanio, tungsteno, renio, niobio, tantalio y selenio. Los compuestos alcoxílicos, tales como -
- 20. el titanio tetrabutilico y otros titanatos alquílicos similares, son muy útiles.

Las temperaturas que pueden emplearse en la presente invención pueden variar ampliamente, dependiendo de la reactividad y otras características

- 25. del sistema particular. Pueden utilizarse temperaturas en general del orden de 20 a 200°C, deseablemente de 0 a 150°C y preferiblemente de 50 a 120°C. La reacción se efectúa en unas condiciones de presión -
- 30. suficientes para mantener una fase líquida. Aunque pueden emplearse presiones subatmosféricas, no son -

320168⁻⁷⁻



deseables presiones ordinariamente del orden comprendido entre el valor atmosférico y 70,31 kg/cm² aproximadamente.

En cuanto al sustrato, los materia

5. les olefínicamente insaturados que son epoxidados de acuerdo con la invención incluyen olefinas alifáticas y alicíclicas sustituidas e insustituidas, que pueden ser hidrocarburos, ésteres, alcoholes, cetonas, éteres o similares. Los compuestos preferidos son
10. los que tienen de 2 a 30 átomos de carbono aproximadamente, y preferiblemente 3 átomos de carbono por lo menos. Olefinas ilustrativas son el etileno, propileno, butileno normal isobutileno, los pentenos, los pentenos metílicos, los hexenos normales, los octenos,
15. los dodecenos, ciclohexenos, metil ciclohexeno, butadieno, estireno, metil estireno, vinil tolueno, vinil ciclohexeno, fenil ciclohexenos, etc. Pueden usarse olefinas que tengan sustitutivos que contengan halógeno, oxígeno, azufre y similares. Tales olefinas sustituidas están ilustradas por el alcohol alilo, alcohol metalilo, ciclohexanol, éter dialilo, metacrilato metílico, oleato metílico, metil-vinil-cetona, cloruro alílico y similares. En general, todos los materiales olefínicos epoxidados por métodos anteriormente
20. te empleados pueden epoxidarse de acuerdo con este procedimiento, incluyendo los polímeros olefínicamente insaturados.
- 25.

Las olefinas inferiores que tienen

30. 3 ó 4 átomos de carbono aproximadamente en una cadena alifática, son ventajosamente epoxidadas por este

320168



procedimiento. La clase de olefinas comúnmente denominadas alfa-olefinas u olefinas primarias, son epoxidadas de manera particularmente eficiente por este procedimiento. Es sabido en el arte que estas olefinas primarias, por ejemplo propileno, buteno-1, deceno-1 hexadeceno-1, etc., son mucho más difícilmente epoxidadas que otras formas de olefinas, excluyendo sólo al etileno. Otras formas de olefinas que son mucho más fácilmente epoxidadas, son las olefinas sustituidas, alquenos con insaturación interna, cicloalquenos y similares.

En la oxidación del sustrato, la relación entre sustrato olefínico y compuestos peróxidos orgánicos puede variar dentro de una amplia gama. Generalmente, se emplean relaciones molares entre los grupos olefínicos de los sustratos e hidróperóxido del orden de 0,5:1 a 100:1, deseablemente 1:1 a 20:1 y preferiblemente de 2:1 a 10:1. Además, es ventajoso efectuar la reacción para conseguir la mayor conversión posible de hidróperóxido, preferiblemente un 50% por lo menos y deseablemente un 90% por lo menos, que sea compatible con unas selectividades razonables.

Pueden emplearse sustancias básicas en la epoxidación. Tales sustancias básicas son compuestos metálicos alcalinos o compuestos metálicos alcalino-térreos. Particularmente preferidos son los compuestos de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, rubidio, cesio, estroncio y bario. Los compuestos que más se emplean son preferiblemente los solubles



320168

- en el medio de reacción. Sin embargo, pueden emplearse formas insolubles, que son eficaces cuando se dispersan en el medio de reacción. Pueden utilizarse sales metálicas orgánicas tales como acetato, naftenato, estearato, octoato, butirato, etc., Además, pueden utilizarse también sales inorgánicas tales como carbonato sódico, carbonato magnésico, fosfato trisódico y similares. Especies particularmente preferidas de sales metálicas incluyen al naftenato sódico, estearato potásico, carbonato magnésico y similares. Pueden utilizarse hidróxidos y óxidos de compuestos metálicos alcalinos y alcalino-térreos. Ejemplos son el NaOH, MgO, CaO, $(HO)_2Ca$, KOH y similares, alcóxidos, por ejemplo etilato sódico, cumulato potásico, fenato sódico, etc. Pueden utilizarse amidas tales como la NH_2Na , como asimismo las sales amónicas cuaternarias. En general, puede utilizarse cualquier compuesto de metales alcalinos o alcalino-térreos que proporcionen una reacción básica en agua.
20. El compuesto se emplea durante la reacción de epoxidación en una proporción de 0,05 a 10 moles por mol de catalizador de epoxidación, deseablemente de 0,25 a 3,0 y preferiblemente de 0,50 a 1,50. Se ha observado que como resultado de la incorporación del compuesto básico al sistema de reacción, se consiguen unas eficiencias notablemente mejoradas en la utilización de los hidroperóxidos orgánicos en la epoxidación.
25. Es decir, empleando el compuesto básico, resulta una superior producción de compuesto
- 30.

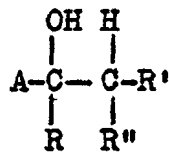


320168

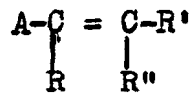
oxirano basada en el hidroperóxido consumido. Igualmente, del hidroperóxido consumido, se reduce una mayor cantidad a alcohol en lugar de otros productos - indeseables mediante la invención.

- 5. Además, mediante el uso del compuesto básico, es posible emplear inferiores relaciones entre compuesto insaturado e hidroperóxido y mejorar así las conversiones de compuestos insaturados mientras se conservan unas satisfactorias y elevadas selectividades de reacción.
- 10.

El hidroperóxido alfa-araalquílico que reacciona para epoxidar la olefina es sustancial y cuantitativamente convertido en el correspondiente alfa-araalcanol, que tiene la fórmula:



- 15. en la que R, R', R'' y A tienen los significados anteriormente señalados. De acuerdo con esta invención, el araalcanol se deshidrata en el correspondiente estireno:



- 20. en la que R, R' y R'' y A son como anteriormente se indica.

- 25. Preferiblemente, el efluente de la epoxidación se destila en una serie de operaciones de destilación y/o en una columna de productos múltiples para aislar los diversos componentes, si bien pueden emplearse otras técnicas de separación. No

320168



es necesario, aunque sí preferible, separar los componentes del efluente antes de la deshidratación.

- Antes de una destilación destinada a separar los componentes del efluente de la epoxidación, es frecuentemente deseable, aunque no esencial, tratar el efluente con una base o con hidrógeno o con un agente reductor químico, a fin de reducir las características del catalizador ácido y evitar una prematura deshidratación del alcohol.
- 5. El aralcanol se deshidrata luego en el correspondiente producto estireno, preferiblemente en una deshidratación catalítica, aunque son posibles y factibles unas deshidrataciones térmicas.
 - 10. El catalizador de deshidratación para la producción de estireno puede emplearse en forma sustentada o en pastillas. Los materiales de sustentación típicos son piedra arenisca triturada, sílice, piedra filtrante y óxido aluminico fundido y cerámicamente aglutinado. Por ejemplo, el soporte puede ser humedecido con agua, polvo de titania que ascienda aproximadamente al 10-15% del soporte al rociarse, secándose el catalizador y soporte a 150°C.
 - 15. La actividad del polvo de titania puede incrementarse tratándolo con ácido sulfúrico acuoso caliente, (por ejemplo, al 10%), seguido de un lavado minucioso con agua para separar el ácido, antes de aplicarse la titania al soporte. Con titania sustentada sobre óxido aluminico fundido y cerámicamente aglutinado, de 4 x 6 mallas, pueden obtenerse unos ritmos de producción de 400 a 650 gramos de estireno por litro de
 - 20.
 - 25.
 - 30.

320168



- catalizador por hora. Son posibles superiores ritmos de producción con el catalizador de titania en forma de pastillas, por ejemplo humedeciéndose polvo de dióxido de titanio de grado anhidro y químicamente -
5. puro con agua y secando la pasta resultante a 130-150°C. La masa seca se pulveriza y luego se dispone en forma de pastillas. Luego estas son conocidas en un horno a una temperatura de 800°C por lo menos, resultando mecánicamente muy fuertes. Luego pueden someterse a
 10. una operación de activación mediante inmersión en ácido nítrico acuoso hirviente (concentración del 18 al 20%), durante un periodo de 90 minutos aproximadamente, mediante lavado con agua y secado a 130-150°C aproximadamente. En lugar de ácido nítrico, puede -
 15. emplearse ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido sulfúrico para el tratamiento ácido. Entre 800 y - 1000°C, se produce una contracción de la pastilla, y éstas son más duras y más densas. Estas pastillas - más duras y densas no parecen ser fácilmente activa-
 20. das por ácido nítrico, como las tostadas a 800°C, incluso empleando el grado concentrado de ácido nítrico. Sin embargo, pueden ser activadas por ácido fosfórico acuoso a una concentración del 20%. Con las pastillas más densas y duras, se elimina en gran parte
 25. la pulverización del catalizador, por ejemplo durante una operación de carga, y a tal fin es preferible una temperatura de tostado de 1000°C aproximadamente.
- En general, cuanto más pequeño sea el tamaño de las pastillas, mejor será el ritmo de -
30. producción. Mecánicamente, no son prácticos unos ta



320168

maños de pastillas inferiores a 4,76 mm en su dimensión mayor. Se obtienen buenos ritmos de producción con pastillas que midan hasta 9,53 mm en una o más dimensiones.

5. Las temperaturas deseables de deshidratación son de 180 a 280°C. Ordinariamente, es necesario emplear temperaturas inferiores a 220° ó superiores a 250°C. Por debajo de 220°C, puede emplearse una presión de vapor de agua o una presión reducida para facilitar la vaporización del alcohol. Pueden utilizarse temperaturas superiores a 250-280°C aproximadamente, con un elevado ritmo de alimentación.

15. Pueden usarse otros métodos y catalizadores de deshidratación, pudiéndose efectuar la deshidratación en fase líquida.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

EJEMPLO 1

20. Con referencia a la figura 1, se oxida etil benceno en el reactor 3 a 130°C y 3,52 kg/cm² mediante contacto con aire. Se continúa la reacción hasta que aproximadamente un 13% del etil benceno ha reaccionado con una selectividad del 84% a hidróperóxido alfa-fenil-etílico.

25. Se retira suficiente etilbenceno no reaccionado del efluente de la oxidación mediante destilación para concentrar la mezcla de oxidación a un 34,6% en peso aproximadamente de hidróperóxido alfa-fenil-etílico y la mezcla concentrada se utiliza para epoxidación propileno en el reactor 2 en una serie de operaciones empleando diferentes catalizadores.
- 30.



320168

En cada operación, se cargan 20 gramos de la solución hidroperóxido en el reactor a presión con 20 gramos de propileno 5 y la cantidad indicada de catalizador. Cada reacción se efectúa durante una hora a 110°C.

5. Los resultados de la epoxidación se indican en la siguiente tabla, en la que la conversión se refiere al porcentaje de hidroperóxido reaccionado y la selectividad se refiere al óxido propilénico, basándose en el hidroperóxido convertido.

10.

T A B L A I

Operación	Catalizador	Conversión		Selectividad
		Gramos	%	%
1	Naftenato Mo(5% en peso de Mo)	0,2	97,2	70,8
2	Naftenato Ti(2,5% en peso de Ti)	0,2	54,0	55,3
3	Naftenato Ta(9,4% en peso de Ta)	0,2	25,0	22,8
4	Naftenato Nb(5,% en peso de Nb)	0,2	22,0	20,0
5	Naftenato W(5% en peso de W)	0,4	83,0	65,0

En cada una de las anteriores epoxidaciones, el hidroperóxido alfa-fenil-etílico que reacciona se convierte de modo sustancialmente cuantitativo en alfa-fenil etanol.

15.

Cada efluente de epoxidación se destila (no mostrándose) para separar por la cabeza propileno sin reaccionar. Las colas se someten a una suave hidrogenación en fase líquida (no mostrado) con hidrógeno sobre un catalizador de níquel sobre kiesel

20.

guhr (40°C, 3,52 kg/cm²) para convertur el hidroperóxido sin reaccionar a alfa-fenil etanol. La mezcla resultante se destila en el separador 6 y el producto oxido propilénico 7 se separa por la cabeza a 35°C



320168

y aproximadamente a presión atmosférica. Las colas, constituidos por la fracción de etilbenceno y alfa-fenil etanol, se destilan (no mostrados) para separar por la cabeza el etil benceno a 62°C y 60 mm Hg,

5. cuyo etilbenceno se recircula al oxidador 3.

Las colas constituidos por la - fracción de alfa-fenil etanol, de cada operación, se vaporizan y deshidratan en el deshidratador 8 a 230°C y a una presión aproximadamente atmosférica sobre pastillas de titania, con una producción de estireno 9 del 80%.

10.

EJEMPLO 2

En estas operaciones 6 a 15, la - epoxidación del propileno se efectúa cargando en un reactor a presión el número señalado de gramos de peróxido (por ejemplo, C.H.P., hidroperóxido de cumeno),

15. 5 gramos de t-B.A., alcohol t-butílico, o el disolvente indicado, los gramos señalados de naftenato de molibdeno u otra sal, conteniendo el porcentaje indicado de Mo como naftenato u otra sal, y los gramos indicados de propileno. La mezcla de reacción se calienta a la temperatura (en grados centígrados) indicada y se reacciona sin agitación durante el tiempo

20. indicado a presión ambiente. Los resultados se señalan en la siguiente tabla, que incluye la conversión y selectividad de hidroperóxidos basadas en los moles de óxido propilénico formados por mol de hidroperóxido reaccionado.

25.

30.

320168

T A B L A II

320168

Operación.	Gramos	Peróxido.	Gramos solución.	Gramos catalizador	G. C ₃ H ₆	Temp. & C.	Tiempo de reacción, horas.	Peróxido	
								Conversión	Selectividad
6	5	CHP	5 t-B.A.	0,16 gramos de nftenato de molibdeno al 5%	16,5	90	1,0	91,6%	99,9%
7	5	CHP	5 "	0,16 gramos de nftenato de molibdeno al 5%	15,9	90	1,0	93,8	99,1
8	5	CHP	5 "	0,16 gramos de exanoato de molibdeno al 5%	16,7	90	1,0	96,5	87,0
9	5	CHP	5 "	0,16 gramos de nftenato de molibdeno al 5%	13,6	110	0,25	93,0	84,0
10	5	CHP	5 "	0,16 gramo de citrato de molibdeno al 5%	14,8	90	1,0	87,6	86,5
11	5	CHP	5 "	0,16 gramo de oxalato de molibdeno al 5%	15,8	90	1,0	76,4	75,6
12	5	CHP	5 "	0,03 gramo de acetilacetato de molibdeno.	17,2	90	1,0	90,3	75,3
13	3	CHP	7 g*	0,04 gramo de nftenato de molibdeno al 5%	14,7	90	1,0	92,7	98,4
14	3	CHP	4,5 g** 2,9*	0,08 gramo de nftenato de molibdeno al 5%	16,2	90	1,0	97,0	87,9
15	5	***	5	2,0 de nftenato de molibdeno al 2%	13,9	90	1,0	83,0	85,0

* Alcoholes cumilos.

** Cumeno.

*** Hidroperóxido alfa-fenil-etílico.



32-168

- En cada caso, se convierte el hidróperóxido aralquílico en el correspondiente alcohol, es decir hidróperóxido de cumeno en alcohol cumilo - (carbinol dimetil-fenílico) y el hidróperóxido etilbencenico a alfa-fenil-etanol.
- 5.

Los efluentes de la epoxidación son tratados como se describe en el ejemplo 1 para separar propileno, óxido de propileno y el disolvente, y el alcohol aralquilo se deshidrata en el correspondiente estireno; es decir alcohol cumilo en alfa-metil estireno y el alfa-fenil etanol en estireno, en elevadas producciones (80+%), como se describe en el ejemplo 1.

10.

EJEMPLO 3

15. Se reacciona en un recipiente a presión, sin agitación y durante un periodo de 15 minutos a 100°C, 5 granos de hidróperóxido alfa-fenil-etílico al 88%, 5 gramos de alfa-fenil etanol, 0,6 gramo de naftenato de molibdeno (conteniendo un 2% de Mo) y 16,9 gramos de propileno. El análisis muestra la conversión de un 91% del peróxido y la producción de óxido de propileno en una selectividad del 84%, basado en el peróxido consumido. La selectividad de propileno a óxido propilénico es del 99,6%.
- 20.

EJEMPLO 4

25. La epoxidación se efectúa esencialmente como se describe en la operación 11, con la excepción de que el catalizador es 0,016 gramo de ácido permolíbico. La conversión es del 92% y la selectividad, basada en el peróxido, es del 52%.
- 30.



Se obtienen buenos resultados empleando disulfuro de molibdeno como catalizador en tales operaciones de epoxidación.

EJEMPLO 5

5. Se repite el procedimiento de la operación 6, de la tabla anterior, con la excepción de emplearse una solución del hidroperóxido de tolueno p-etílico en tolueno etílico, 16,8 gramos de propileno, 0,03 gramo de naftenato que contiene un 5% de Mo, una temperatura de 90°C y un tiempo de reacción de 30 minutos. La conversión de hidroperóxido es del 75,5% y la selectividad es del 92%, basada en los moles de óxido propilénico formados por mol de hidroperóxido reaccionado.

15. EJEMPLO 6

- Se repite el procedimiento de la operación 13, de la tabla anterior, con la excepción de emplearse 16,4 gramos de propileno, 0,08 gramo del naftenato, una temperatura de 80°C y un tiempo de reacción de una hora. La conversión de hidroperóxido es del 92,5% y la selectividad del 83%.

EJEMPLO 7

25. Siguiendo la operación 15 de la tabla anterior, y usando 11 gramos de hidroperóxido de etilbenceno en etilbenceno al 63%, 29,6 gramos de oleato metílico, 0,1 gramo de naftenato conteniendo un 5% de Mo, una temperatura de 80°C y un tiempo de reacción de 3 horas, la conversión de hidroperóxido es del 83,8% y la selectividad es superior al 89%, basada en los moles de epóxido de oleato metílico formados por mol

320168



de hidropéroxido reaccionado.

EJEMPLO 8

- Siguiendo el ejemplo 7, con la excepción de usar 5,6 gramos de la solución hidropéroxido y 10,8 gramos de 4-vinil ciclohexeno, con una temperatura de 20 a 50°C y un tiempo de reacción de una hora, la conversión de hidropéroxido es del 87,7% y la selectividad es del 100% aproximadamente, basada en los moles de epóxido de 4-vinil ciclohexeno formados, por mol de hidropéroxido reaccionado.
- 5.
 - 10.

De manera similar, se epoxida octeno-1, dodeceno-1 o hexadeceno-1

EJEMPLO 9

- Se realizó una serie de operaciones para epoxidar ciclohexeno a óxido ciclohexénico empleando hidropéroxido alfa-fenil-etílico, preparado como se describe en el ejemplo 1. Se mezclaron aproximadamente 50 gramos de hidropéroxido alfa-fenil-etílico al 35% en peso en etilbenceno, con 100 gramos de ciclohexeno. A muestras de cinco gramos de esta mezcla se añadieron los catalizadores seguidamente indicados y se reaccionó cada muestra durante una hora a 70°C. La conversión se refiere a la de hidropéroxido y la selectividad a la cantidad de óxido diclohexénico formada, basada en el hidropéroxido convertido en otro producto.
- 15.
 - 20.
 - 25.

NOV. 1963



T A B L A III

Operación	Catalizador	Conversion		Selectividad
		gramos	%	%
16	Naftenato Mo (5% en peso de Mo).	0,02	100	95
17	Naftenato V (3,4% en peso de V)	0,02	97	95
18	Titanato tetrabutílico	0,02	98	80
19	Eptóxido de renio	0,01	100	20
20	Carbonilo de tungsteno	0,005	98	95
21	Acetilacetato de niobio		51	95
22	Naftenato de niobio - (4,84% de Nb)	0,02	67	95
23	Naftenato de tantalio (9,42% de Ta)	0,02	44	90

En cada uno de los ejemplos 3 a 9, el alfa-fenil etanol (formado a partir del hidróperóxido sobre una base aproximada de un mol por mol) se convierte en un 80% o más de estireno mediante deshidratación en fase vapor a 200-250°C sobre pastillas de titanio o el catalizador óxido similar, a presión atmosférica.

EJEMPLO 10

Con referencia de nuevo a la figura 1, se oxida cumeno 1 en el reactor 3 a 130°C y - 10,50 kg/cm² mediante contacto con aire 2. Se continúa la reacción hasta que la mezcla contiene aproximadamente un 30% en peso de hidróperóxido de cumeno.



320168

La selectividad a hidroperóxido de alfa, alfa-dimetil-bencilo es del 93% aproximadamente.

5. La solución resultante de hidroperóxido, que contiene hidroperóxido alfa, alfa-dimetil-bencílico, se emplea para epoxidar propileno en el reactor 4. Se cargan en el reactor 4 a presión - aproximadamente 506 gramos de solución de hidroperóxido, 294 gramos de propileno 5, 94 gramos de alcohol cumilo, 1,8 gramos de naftenato de molibdeno (conteniendo aproximadamente un 5% de molibdeno) y 0,81 gramo de naftenato sódico (conteniendo un 2% de sodio). La reacción de epoxidación se efectúa durante 2 horas a 110°C. La conversión de hidroperóxido es del 99,0% y la selectividad a óxido propilénico es -
10. del 80%. Durante la epoxidación, el hidroperóxido que reacciona es convertido de modo sustancialmente cuantitativo en alcohol cumilo (dimetil-fenil carbinol).

20. El efluente de la epoxidación se destila (no mostrado) para separar por la cabeza - propileno sin reaccionar. Luego se destilan las colas en el separador 6 y se separa por la cabeza el producto óxido propilénico 7 a 35°C y a presión atmosférica aproximadamente. La fracción de cola de alcohol cumilo y cumeno se destila (no mostrado), para separar por la cabeza cumeno a 60°C y 30 mm de Hg, cuyo cumeno es recirculado.

30. La fracción de colas de alcohol - cumilo es vaporizada y deshidratada en el deshidratador 8 a 200°C y a presión atmosférica aproximadamen-

320168



te, sobre pastillas de titania, en estireno alfa-metílico 9, en una producción del 90% aproximadamente.

N O T A

Descrita suficientemente la natu-

5. raleza 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
10. el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 30 de noviembre de 1.964, bajo el número Ser No. 414.575, acogiéndose por 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 ler. Certificado de Adición en España sobre:
15. "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 307.877 PRESENTADA EL 7 DE ENERO DE 1.965, POR: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN EPOXIDO"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 307.877 presentada el 7 de Enero de 1.965, por: "Procedimiento para preparar un epóxido", para la conversión simultánea de un compuesto olefínicamente insaturado al correspondiente epóxido y un hidroperóxido alfa-aralquílico a estireno, caracterizadas porque comprenden el contacto del compuesto olefínicamente insaturado con el hidroperóxido alfa-aralquílico, en condiciones de epoxidación, convirtiéndose el hidroperóxido alfa-aralquíli
25. 20.

320168

30 NOV 1965



co en el correspondiente alcohol alfa-aralquílico du
rante dicho contacto, y la deshidratación del citado
alcohol alfa-aralquílico para formar el correspondien
te estireno.

- 5. 2ª.- Mejoras según la reivindica
ción 1, caracterizadas porque comprenden el contacto
del compuesto olefínicamente insaturado con el hidro
peróxido alfa-aralquílico, a una temperatura de -20
a 200°C aproximadamente, en presencia de un cataliza
dor seleccionado del grupo consistente en compuestos
10. de Mo, V, W, Ti, Ta, Se, Te, Nb y Re, convirtiéndose
el hidroperóxido alfa-aralquílico en el correspondien
te alcohol alfa-aralquílico durante el citado contac
to, y la deshidratación de dicho alcohol alfa-aralquí
lico en el correspondiente estireno.

3ª.- Mejoras según la reivindica
ción 1, caracterizadas porque se pone en contacto pro
pileno con hidroperóxido etil-bencénico y el óxido -
propilénico y el estireno son los productos.

- 20. 4ª.- Mejoras según la reivindica
ción 1, caracterizadas porque se pone en contacto -
propileno con hidróxido de cumeno, y el óxido propi
lénico y el estireno alfa-metílico son los productos.

- 25. 5ª.- Mejoras introducidas en el -
objeto de la patente principal nº 307.877 presentada
el 7 de enero de 1.965, por: "Procedimiento para pre
parar un epóxido"; tal y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria y en los adjuntos di
bujos.

320168



Esta Memoria consta de veinticin-
co hojas, escritas a máquina por una sola cara.

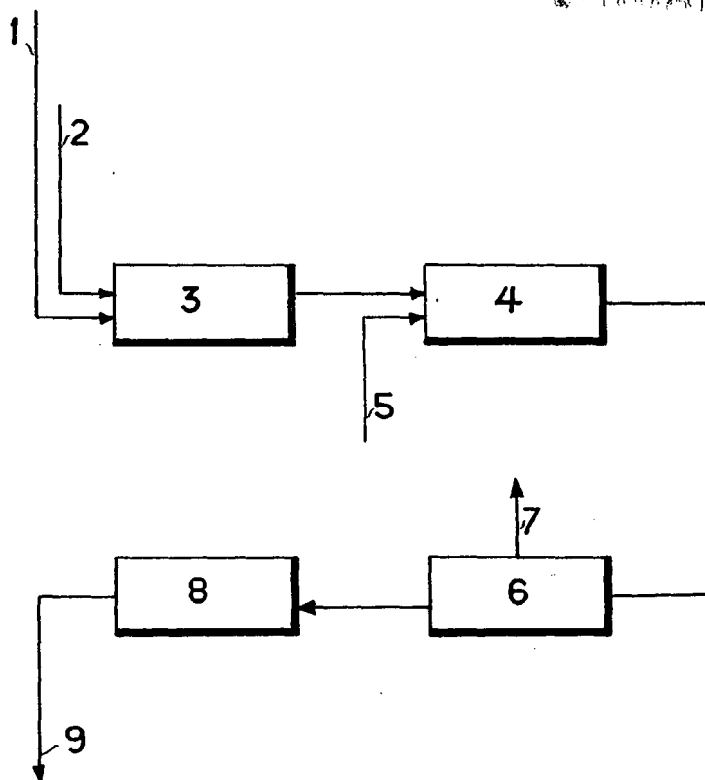
Madrid, 30 NOV. 1965

HALCON INTERNATIONAL, INC.,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
p. F. Hernández Rula



ESCALA VARIABLE



MADRID.
HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ACOSTA
P. de Edificios, 11. - Tel. 412. 20