

323754

PATENTE DE INVENCION.

Your Case No. 817-Spain.

323754



Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la fabricación de óxido
de propileno"

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

Este invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para la preparación de hidroperóxido de etilbenceno, mediante la oxidación de la fase líquida de etilbenceno. Mas específicamente, se refiere a mejoras en la oxidación, tales que aseguren

5.



a la vez un rendimiento elevado de hidropéroxido partiendo de etilbenceno y una utilización más eficiente del hidropéroxido en procedimientos ulteriores.

- El hidropéroxido de etilbenceno (alfa-fenil etilhidropéroxido) ha encontrado recientemente varios usos nuevos e importantes en los procedimientos químicos de oxidación. Por ejemplo, en la epoxidación de olefinas para formar óxidos de olefina, la técnica anterior ha precisado bien el empleo de cloro para formar un compuesto intermedio de clorhidrina, o el empleo de agentes enérgicos de oxidación tales como los perácidos. En el método a base de cloro, se precisan materiales de construcción caros en los aparatos de tratamiento, se produce cloruro de hidrógeno como sub-producto muchas veces innecesario, y las etapas de fabricación son complicadas y molestas. En el proceso a base de perácidos, tal como el ácido peracético, han de adoptarse precauciones especiales, para reducir al mínimo los peligros de explosión. Esto introduce un aumento considerable en el coste de las instalaciones de fabricación para los óxidos de olefina.
5. etilhidropéroxido) ha encontrado recientemente varios usos nuevos e importantes en los procedimientos químicos de oxidación. Por ejemplo, en la epoxidación de olefinas para formar óxidos de olefina, la técnica anterior ha precisado bien el empleo de cloro para formar un compuesto intermedio de clorhidrina, o el empleo de agentes enérgicos de oxidación tales como los perácidos. En el método a base de cloro, se precisan materiales de construcción caros en los aparatos de tratamiento, se produce cloruro de hidrógeno como sub-producto muchas veces innecesario, y las etapas de fabricación son complicadas y molestas. En el proceso a base de perácidos, tal como el ácido peracético, han de adoptarse precauciones especiales, para reducir al mínimo los peligros de explosión. Esto introduce un aumento considerable en el coste de las instalaciones de fabricación para los óxidos de olefina.
10. etilhidropéroxido) ha encontrado recientemente varios usos nuevos e importantes en los procedimientos químicos de oxidación. Por ejemplo, en la epoxidación de olefinas para formar óxidos de olefina, la técnica anterior ha precisado bien el empleo de cloro para formar un compuesto intermedio de clorhidrina, o el empleo de agentes enérgicos de oxidación tales como los perácidos. En el método a base de cloro, se precisan materiales de construcción caros en los aparatos de tratamiento, se produce cloruro de hidrógeno como sub-producto muchas veces innecesario, y las etapas de fabricación son complicadas y molestas. En el proceso a base de perácidos, tal como el ácido peracético, han de adoptarse precauciones especiales, para reducir al mínimo los peligros de explosión. Esto introduce un aumento considerable en el coste de las instalaciones de fabricación para los óxidos de olefina.
15. etilhidropéroxido) ha encontrado recientemente varios usos nuevos e importantes en los procedimientos químicos de oxidación. Por ejemplo, en la epoxidación de olefinas para formar óxidos de olefina, la técnica anterior ha precisado bien el empleo de cloro para formar un compuesto intermedio de clorhidrina, o el empleo de agentes enérgicos de oxidación tales como los perácidos. En el método a base de cloro, se precisan materiales de construcción caros en los aparatos de tratamiento, se produce cloruro de hidrógeno como sub-producto muchas veces innecesario, y las etapas de fabricación son complicadas y molestas. En el proceso a base de perácidos, tal como el ácido peracético, han de adoptarse precauciones especiales, para reducir al mínimo los peligros de explosión. Esto introduce un aumento considerable en el coste de las instalaciones de fabricación para los óxidos de olefina.
20. etilhidropéroxido) ha encontrado recientemente varios usos nuevos e importantes en los procedimientos químicos de oxidación. Por ejemplo, en la epoxidación de olefinas para formar óxidos de olefina, la técnica anterior ha precisado bien el empleo de cloro para formar un compuesto intermedio de clorhidrina, o el empleo de agentes enérgicos de oxidación tales como los perácidos. En el método a base de cloro, se precisan materiales de construcción caros en los aparatos de tratamiento, se produce cloruro de hidrógeno como sub-producto muchas veces innecesario, y las etapas de fabricación son complicadas y molestas. En el proceso a base de perácidos, tal como el ácido peracético, han de adoptarse precauciones especiales, para reducir al mínimo los peligros de explosión. Esto introduce un aumento considerable en el coste de las instalaciones de fabricación para los óxidos de olefina.

- El hidropéroxido de etilbenceno, cuando se utiliza como portador de oxígeno en las reacciones de epoxidación de olefinas, evita muchos de los inconvenientes y gastos de los métodos a base de cloro o de perácido. Por ejemplo, no se precisan materiales costosos de construcción, los peligros de explosión se reducen al mínimo, y se desarrollan fácilmente los procedimientos sin sub-productos o con estireno como co-producto.
25. etilhidropéroxido) ha encontrado recientemente varios usos nuevos e importantes en los procedimientos químicos de oxidación. Por ejemplo, en la epoxidación de olefinas para formar óxidos de olefina, la técnica anterior ha precisado bien el empleo de cloro para formar un compuesto intermedio de clorhidrina, o el empleo de agentes enérgicos de oxidación tales como los perácidos. En el método a base de cloro, se precisan materiales de construcción caros en los aparatos de tratamiento, se produce cloruro de hidrógeno como sub-producto muchas veces innecesario, y las etapas de fabricación son complicadas y molestas. En el proceso a base de perácidos, tal como el ácido peracético, han de adoptarse precauciones especiales, para reducir al mínimo los peligros de explosión. Esto introduce un aumento considerable en el coste de las instalaciones de fabricación para los óxidos de olefina.
30. etilhidropéroxido) ha encontrado recientemente varios usos nuevos e importantes en los procedimientos químicos de oxidación. Por ejemplo, en la epoxidación de olefinas para formar óxidos de olefina, la técnica anterior ha precisado bien el empleo de cloro para formar un compuesto intermedio de clorhidrina, o el empleo de agentes enérgicos de oxidación tales como los perácidos. En el método a base de cloro, se precisan materiales de construcción caros en los aparatos de tratamiento, se produce cloruro de hidrógeno como sub-producto muchas veces innecesario, y las etapas de fabricación son complicadas y molestas. En el proceso a base de perácidos, tal como el ácido peracético, han de adoptarse precauciones especiales, para reducir al mínimo los peligros de explosión. Esto introduce un aumento considerable en el coste de las instalaciones de fabricación para los óxidos de olefina.



- El objeto de este invento es proporcionar un procedimiento perfeccionado para la preparación del hidroperóxido de etilbenceno partiendo del etilbenceno, y mediante oxidaciones con oxígeno molecular, para lograr mayores rendimientos de hidroperóxido partiendo del hidrocarburo, el reducir al mínimo la formación de sub-producto y los problemas de la separación del mismo, del material oxidado, y el simplificar el equipo y el procedimiento en las etapas que la oxidación implica.
- 5.
10. Según la presente invención se proporcionan técnicas de oxidación del etilbenceno por medio de las cuales el producto oxidado que se forma pueda utilizarse en la epoxidación de materiales olefínicos, sin ulterior purificación o preparación, y el proporcionar un oxidato que cuando se utilice en los mencionados procedimientos de epoxidación, reduzca al mínimo la formación de sub-producto, la pérdida de rendimiento y la formación de residuos.
- 15.
20. De acuerdo con este invento, se ha descubierto que la selectividad de una oxidación de etilbenceno a su hidroperóxido correspondiente, se aumenta en alto grado manteniendo la presión parcial efectiva de oxígeno sobre la mezcla de oxidación en fase líquida de 7.10^{-4} Kg/cm² absoluta a 1,75 Kg/cm² absoluta, con preferencia a una presión comprendida entre 35.10^{-4} Kg/cm² absoluta y 0,7 Kg/cm² absoluta, y mas convenientemente, a una presión entre 7.10^{-3} Kg/cm² absoluta y 0,28 Kg/cm² absoluta de tal modo que la formación de sub-productos tales como acetofenona, alfa-feniletanol y ácidos se
- 25.
30. reduzca acusadamente, y se mejore con ello el rendimiento



del hidropéroxido partiendo de etilbenceno.

Se ha descubierto además que al utilizar el producto oxidado preparado a una presión parcial de oxígeno baja, de oxidación para epoxidar una olefina, se forma menos residuo de punto de ebullición elevado, la epoxidación se simplifica y se aumenta el rendimiento de epóxido sobre la base del etilbenceno.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- Los efectos de la presión parcial del oxígeno gaseoso sobre la selectividad de la oxidación del etilbenceno, son sorprendentes ya que un perito en la materia, habría esperado que el aumento de la presión parcial del oxígeno o no tuviera efecto sobre la selectividad, o la mejorara. Se ha descubierto que lo cierto es lo contrario. Como el ejemplo 1 indica, al disminuir la presión parcial eficaz de oxígeno sobre la fase líquida, las cantidades de los sub-productos tales como acetofenona, alfa-feniletanol y ácidos, disminuyen; a presiones parciales de oxígeno inferior a 7.10^{-3} Kg/cm² absoluta, no se obtiene ulterior disminución en la formación de sub-producto.

Para indicar mas completamente las ventajas de este invento, se facilitan los ejemplos ilustrativos siguientes. Salvo indicación en contrario, todas las partes y porcentajes indicados, son ponderales.

25. EJEMPLO 1.

- 30.
- En un auto-clave de 3,78 litros de capacidad, vidriado, se colocaron 2,5 kg de etilbenceno de destilación rápida, y se introdujo aire por debajo de la superficie del líquido y cerca de un dispositivo mecánico de agitación, que aseguraba la mezcla rápida e íntima del



aire con el etilbenceno. El autoclave estaba provisto de un condensador de reflujo a través del cual se retiraban los gases efluentes.

5. Se extrajeron muestras de la reacción al final de cada ensayo y se analizaron con respecto al contenido de hidroperóxido, por el método iodométrico bien conocido, y con respecto a los ácidos sub-productos por titulación con hidróxido sódico. Los análisis de la acetofenona y alfa-feniletanol, se llevaron a cabo por el
10. método de absorción infra-roja.

La concentración de oxígeno del gas que abandonaba el reactor durante la oxidación, se conservó constante manipulando el ritmo de entrada de aire.

15. La tabla siguiente contiene los resultados obtenidos en distintos ensayos, a presiones parciales variables de oxígeno. Todas las presiones parciales de oxígeno, son en Kg/cm² absolutos.



Ensayo nº	Temperatura de reacción °C	Tiempo de reacción, horas	Presión total del sistema, Kg/cm ² absoluta.	Presión parcial del oxígeno de ventilación.	Concentración de hidroperóxido de etilbenceno, g-mol/kg.	Moles de sub-producto indeseable, por cien moles de hidroperóxido de etilbenceno en el producto oxidado		
						Acido	Acetofeno-	Alfa-fenile tanol.
45	150	3.7	11,58	1,57	0.90	5.2	15	13
17	"	3.0	52,5	0,49	0.93	3.4	12	11
29	"	2.7	80,5	0,07	0.89	1.3	12	8
13	"	2.5	27,8	0,07	0,91	1.3	11	8
41	"	3.0	27,8	0,014	0,80	0.9	12	7
38	140	6.5	45,5	0,56	0.94	2.9	13	11
39	"	5.9	24,4	0,20	0.90	1.8	12	9
71	"	4.9	24,4	0,014	0.87	0.6	8	8

- La selectividad de la oxidación del etilbenceno, depende principalmente de la presión parcial efectiva de oxígeno, o sea que la presión parcial de oxígeno en el gas introducido que abandona el etilbenceno, cuando la reacción se realiza en un reactor bien agitado, por cargas. El control de esta presión parcial puede realizarse manipulando la presión total del reactor, el ritmo de alimentación del gas de oxidación, y la concentración del oxígeno introducido. Puede observarse (ver Tabla 1, ensayos 29 y 13) que ni la presión total ni la presión parcial del oxígeno introducido, - tienen efecto alguno sobre la selectividad de la oxidación a hidroperóxido. Las ventajas del rendimiento, - son mayores cuando la presión parcial de oxígeno disminuye, pero por debajo de 7.10^{-3} Kg/cm² absolutos, se realiza poco avance.



El ritmo de formación de hidroperóxido, aumenta moderadamente al aumentar la presión parcial efectiva del oxígeno. Sin embargo, cuando las presiones parciales del oxígeno son del orden de $14 \cdot 10^{-3}$ a $0,56 \text{ Kg/cm}^2$, absoluta, se aprecia un efecto muy pequeño o nulo con respecto a la formación.

En el procedimiento a que este invento se refiere, puede utilizarse cualquier gas portador de oxígeno, a condición de que los gases distintos del oxígeno sean inertes en las condiciones de reacción. El aire es el gas de oxidación preferido por su fácil disponibilidad, pero pueden usarse con igual facilidad gases de riqueza superior o inferior de oxígeno, en comparación con el aire.

La presión de reacción puede mantenerse a una presión comprendida entre la atmosférica y $70,31 \text{ Kg/cm}^2$ manométrica aunque se mantiene deseablemente entre $0,7$ y $14,06 \text{ Kg/cm}^2$ manométrica. La oxidación del etilbenceno es exotérmica y es necesario desde luego, extraer algo de calor. Es muy deseable trabajar a la presión adiabática, o sea la presión a la que todo el exceso de calor producido en la reacción se elimina como calor latente de vaporización en hidrocarburos hervidos largo tiempo dado que no se precisan de este modo recipientes de reacción enfriados con serpentines o calorifugados mediante revestimiento de agua ni otros aparatos de separación de calor; tampoco existe necesidad alguna de caldeo en cuanto la mezcla de reacción se eleva a la temperatura precisa y empieza a reaccionar. La presión adiabática depende de la temperatura de la reacción, de

323754

3



- la cantidad de gas introducido, de la temperatura del producto reactivo alimentado, del grado de conversión del etilbenceno, etc., y por tanto, no puede definirse específicamente, excepto en relación con estas variables.
5. Cuando se trabaja a esta presión, todo el calor de reacción se elimina en un condensador superior de salida en el que los hidrocarburos hervidos durante - largo rato, se condensan y se devuelven al recipiente de reacción.
10. La cantidad de etilbenceno que ha de convertirse en cualquier oxidación, depende de varios factores distintos. Mientras la conversión aumenta por encima de 15 a 17% del etilbenceno introducido, la cantidad de sub-producto aumenta rápidamente y el rendimiento de hidroperóxido disminuye de modo consiguiente. -
15. Cuando la conversión es inferior al 5% aproximadamente, el coste de oxidación de una cantidad fijada de etilbenceno, aumenta en alto grado a causa de la precisión de reciclado adicional del etilbenceno.
20. Las temperaturas a que se oxida el etilbenceno, por este procedimiento perfeccionado, son de 125 a 165°C; los límites preferidos son de 130 a 160°C y es muy conveniente trabajar entre 135 y 160°C. A temperaturas inferiores a 125°C, el ritmo de reacción es tan
25. lento que requiere un equipo muy grande y costoso; a temperaturas superiores a 165°C, las reacciones que - forman los distintos sub-productos se fomentan y ello dá por resultado una pérdida correspondiente de selectividad.
30. El etilbenceno puede oxidarse en cualquier -



- equipo normal utilizado en procedimientos de oxidación; ésta puede llevarse a cabo de modo discontinuo, o continuo, con igual facilidad. Un recipiente de acero inoxidable o vidriado, con grifos de entrada y salida para -
5. el líquido y el vapor, dotado de un control de presión en la tubería del gas y de un agitador y un control corriente de temperatura, se han utilizado en las investigaciones que dieron lugar al descubrimiento que se describe.
10. Es de considerable importancia, al oxidar etilbenceno por estos métodos, eliminar toda el agua que se forma en la reacción, o se introduce en el reactor con las materias primas. Este agua, puede retirarse por decantación del condensado superior de salida; es innecesario utilizar tipos de deshidratación físicos o químicos mas complicados, aunque pueden emplearse dichos procedimientos.
- El tiempo necesario para convertir del 5 al 17% deseado del etilbenceno, es del orden de 30 minutos a -
20. horas, según la temperatura mantenida en el reactor y - la presión parcial de oxígeno.
- Una ventaja especial del descubrimiento, consiste en el hecho de no precisar la inclusión de catalizadores u otros aditivos en la mezcla introducida de etilbenceno, con objeto de catalizar la reacción o de asegurar una elevada selectividad para el hidroperóxido.
- 25.
- Es posible emplear el producto oxidado obtenido por el procedimiento de este invento, sin ulterior purificación, en la epoxidación de un compuesto olefínico. En
30. algunos casos puede ser conveniente separar el etilbenceno



no-convertido, antes de la etapa de epoxidación, pero -
esto no es esencial. Al proceder de este modo, se requie
re menos volúmen de reactor de epoxidación, pero estos
ahorros se anulan por los costes del equipo de destila
ción y separación.

5.

El ejemplo siguiente indica las ventajas a con
seguir en la epoxidación de un material olefínico con un
oxidato de etilbenceno que contenga hidroperóxido de -
etilbenceno formado en las condiciones en las que la pre
sión parcial de oxígeno se mantiene entre 0,014 y 1,57
Kg/cm², absoluta.

10.

Salvo indicación en contra, todas las partes y
porcentajes son ponderales.

EJEMPLO 2.

15.

En un recipiente de 150 cc, de acero inoxidable,
dotado de par termoeléctrico y de manómetro, se coloca
ron 85 g de oxidato de etilbenceno, 0,25 g de solución -
de naftenato de molibdeno que contenía 12,5 mg de molib
deno, y 17 g de propileno. El recipiente se cerró a conti
nuación y se colocó en un baño a 110°C, durante 2 horas.
A continuación se enfrió el recipiente y los productos
de reacción se analizaron con respecto al óxido de propi
leno y a los residuos carbonosos de elevado punto de ebu
llición. Este procedimiento se repitió utilizando oxida
dos preparados bajo distintas presiones parciales de oxí
geno. La Tabla siguiente indica los resultados.

20.

25.



Oxidado de etilbenceno del ensayo nº	Presión parcial efectiva de oxígeno en la oxidación del etilbenceno, Kg/cm ² . absoluta.	Rendimiento en óxido de propileno; moles de óxido de propileno por 100 moles de hidróperóxido de etilbenceno introducido.	Formación de residuos; gramos de residuo por 100 g de hidróperóxido de etilbenceno introducido.
45	1,54	74	14.0
38	0,56	75	9.4
39	0,20	77	7.1
71	0,014	80	4.3

En la Tabla anterior puede verse fácilmente que se consiguen ventajas apreciables en la etapa de epoxidación, utilizando oxidatos de etilbenceno preparados por el método a que este invento se refiere. Además, se

5. reducen al mínimo los problemas de la separación de productos debidos a los residuos.

La epoxidación utilizando hidróperóxido de etilbenceno, se lleva a cabo en presencia de catalizadores de epoxidación que pueden ser compuestos de los cuerpos

10. siguientes; titanio, vanadio, selenio cromo, zinc, niobio, tántalo, telurio, uranio, molibdeno, talio, tungsteno, y radio. Los catalizadores preferidos son compuestos de molibdeno, titanio, vanadio, tungsteno, radio, selenio, niobio y telurio.

15. La cantidad de metal en solución utilizado como



- catalizador en el procedimiento de epoxidación, puede variar entre amplios límites, aunque como regla general es conveniente utilizar, por lo menos, $1 \cdot 10^{-5}$ mol y, con preferencia, de $2 \cdot 10^{-3}$ a $3 \cdot 10^{-2}$ mol, por mol de hidroperóxido presente. Las proporciones superiores a 0,1 mol aproximadamente, parece que no proporcionan ventaja con respecto a las cantidades inferiores, aunque pueden emplearse cantidades de hasta 1 mol o mas por mol de hidroperóxido. Los catalizadores permanecen disueltos en la mezcla de reacción durante todo el procedimiento, y pueden usarse de nuevo en la reacción después de separarse de los productos de reacción por aquellos obtenidos. 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, el fluoruro de molibdeno, los fosfatos, sulfuros y análogos de este metal. Los hetero-poliácidos que contengan molibdeno, pueden utilizarse lo mismo que las sales de los mismos; los ejemplos incluyen el ácido fosfomolibdico y las sales de sodio y de potasio del mismo. Pueden usarse compuestos similares o análogos de los otros metales mencionados, así como mezclas de ellos.
5. 10. 15. 20.

- Los componentes catalíticos pueden emplearse en la reacción de epoxidación, en forma de un compuesto o mezcla inicialmente soluble en el medio de reacción. Aunque la solubilidad, dependerá en cierto grado del medio de reacción especial empleado, una substancia adecuadamente soluble prevista por este invento, incluye, compuestos organo-metálicos solubles en hidrocarburos de una solubilidad en metanol, a la temperatura ambiente, de 0,1
25. 30.

323754



- g/litro, como mínimo. Las formas solubles representativas de los materiales catalíticos, son los naftenatos, estearatos, octoatos, carbonilos y similares. Pueden usarse también varios quelatos, compuestos de asociación y sales enólicas, tales como por ejemplo, los acetato-acetonatos. Constituyen compuestos catalíticos específicos y preferidos de este tipo, para usar en este invento, los naftenatos y carbonilos de molibdeno vanadio, titanio, tungsteno, rhenio, niobio, tantalio y selenio. Son muy útiles los compuestos alcóxido tales como titanato de tetrabutilo y otros titanatos alquílicos análogos.
- 5.
- 10.

- Las temperaturas que pueden emplearse en la epoxidación, pueden depender en grado bastante elevado de la reactividad y otras características del sistema especial. Pueden utilizarse temperaturas comprendidas en general entre -20 y 200°C , convenientemente, de 0 a 150°C y con preferencia, de 50 a 120°C . La reacción se lleva a cabo en condiciones de presión suficientes para mantener una fase líquida. Aunque pueden emplearse presiones subatmosféricas, son muy convenientes las presiones comprendidas en general entre la atmosférica y $70,31 \text{ Kg/cm}^2$.
- 15.
- 20.

- Los materiales olefinicamente insaturados susceptibles de epoxidizarse mediante hidroperóxido de etilbenceno, incluyen olefinas alifáticas y alicíclicas, substituidas e insustituidas, que pueden ser hidrocarburos o ésteres o alcoholes, o cetonas, o éteres, o similares. Los compuestos preferidos son los que tienen desde alrededor de 2 a 30 átomos de carbono y, con prefe-
- 25.
- 30.



- rencia 3 átomos de carbono por lo menos. Las olefinas que pueden servir de aclaración, son etileno, propileno, butileno normal, isobutileno, los pentenos, los metil pentenos, los hexenos normales, los octenos, los dodecenos ciclohexenos, metilciclohexeno, butadieno, estireno, metilestireno, vinil tolueno, vinilciclohexeno, fenil ciclohexenos, y similares. Pueden usarse las olefinas que contengan halógeno, oxígeno, azufre y los substituyentes análogos que los contengan. Estas olefinas substituídas están representadas por el alcohol alílico, el alcohol metilílico, el ciclohexanol, el éter dialílico, el metacrilato de metilo, el oleato de metilo, la metil vinil cetona, el cloruro de alilo, y similares. En general todos los materiales olefínicos epoxidizados por métodos anteriormente empleados, pueden epoxidizarse de acuerdo con este procedimiento, incluso los polímeros olefínicamente insaturados.
5. dodecenos ciclohexenos, metilciclohexeno, butadieno, estireno, metilestireno, vinil tolueno, vinilciclohexeno, fenil ciclohexenos, y similares. Pueden usarse las olefinas que contengan halógeno, oxígeno, azufre y los substituyentes análogos que los contengan. Estas olefinas substituídas están representadas por el alcohol alílico, el alcohol metilílico, el ciclohexanol, el éter dialílico, el metacrilato de metilo, el oleato de metilo, la metil vinil cetona, el cloruro de alilo, y similares. En general todos los materiales olefínicos epoxidizados por métodos anteriormente empleados, pueden epoxidizarse de acuerdo con este procedimiento, incluso los polímeros olefínicamente insaturados.
10. nas substituídas están representadas por el alcohol alílico, el alcohol metilílico, el ciclohexanol, el éter dialílico, el metacrilato de metilo, el oleato de metilo, la metil vinil cetona, el cloruro de alilo, y similares. En general todos los materiales olefínicos epoxidizados por métodos anteriormente empleados, pueden epoxidizarse de acuerdo con este procedimiento, incluso los polímeros olefínicamente insaturados.
15. epoxidizados por métodos anteriormente empleados, pueden epoxidizarse de acuerdo con este procedimiento, incluso los polímeros olefínicamente insaturados.

- Las olefinas inferiores que contengan alrededor de 3 o 4 átomos de carbono, en una cadena alifática, se epoxidizan muy ventajosamente por la reacción con hidroperóxido de etilbenceno. La clase de olefinas comúnmente denominadas alfa-olefinas primarias, se epoxidizan también de modo especialmente eficiente por este procedimiento. Es conocido en la técnica que estas olefinas primarias, por ejemplo propileno, buteno-1, deceno-1, hexadeceno-1, etc., se epoxidizan con más dificultad que otras formas de olefinas, excepto por etileno. Otras formas de olefinas que se epoxidizan más fácilmente, son las olefinas substituídas, los alquenos con insaturación interna, los cicloalquenos y simi
20. ca, se epoxidizan muy ventajosamente por la reacción con hidroperóxido de etilbenceno. La clase de olefinas comúnmente denominadas alfa-olefinas primarias, se epoxidizan también de modo especialmente eficiente por este procedimiento. Es conocido en la técnica que estas olefinas primarias, por ejemplo propileno, buteno-1, deceno-1, hexadeceno-1, etc., se epoxidizan con más dificultad que otras formas de olefinas, excepto por etileno. Otras formas de olefinas que se epoxidizan más fácilmente, son las olefinas substituídas, los alquenos con insaturación interna, los cicloalquenos y simi
25. olefinas primarias, por ejemplo propileno, buteno-1, deceno-1, hexadeceno-1, etc., se epoxidizan con más dificultad que otras formas de olefinas, excepto por etileno. Otras formas de olefinas que se epoxidizan más fácilmente, son las olefinas substituídas, los alquenos con insaturación interna, los cicloalquenos y simi
30. nos con insaturación interna, los cicloalquenos y simi



lares.

- En la epoxidación, la relación de olefina a hidroperóxido de etilbenceno puede variar entre amplios límites. En general se emplean relaciones molares de -
5. grupos olefínicos a hidroperóxido, del orden de 0,5:1 a 100:1, convenientemente de 1:1 a 20:1 y, con preferencia, de 2:1 a 10:1. Adicionalmente, es ventajoso llevar a cabo la reacción para conseguir una conversión de hidroperóxido lo mas elevada posible, con preferencia -
10. por lo menos el 50% y deseablemente, el 90% como mínimo, compatible con las selectividades razonables.

El hidroperóxido de etilbenceno que reacciona para epoxidizar la olefina se convierte prácticamente a su vez en alfa-fenil etanol.

15. De acuerdo con la descripción anterior, los peritos en la materia comprenderán las modificaciones que en este invento pueden introducirse, y debe tenerse presente que todas ellas están incluidas así como las modificaciones posibles, excepto en el caso de no estar comprendidas en el alcance de las reivindicaciones siguientes.
- 20.

N O T A

25. 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 solicitud de patente presentada en EE.UU. de A. -
30. con fecha 3 de Marzo de 1.965 bajo el número 436.926 -



acogiéndose, 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 que se solicita Patente de invención por 20 años, en

5. España "Procedimiento para la fabricación de óxido de propileno", caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la fabricación de óxido de propileno por la epoxidación de propileno con hidropéroxido de etilbenceno caracterizado porque se trabaja a una temperatura de -20 a 20°C en presencia de -

10. un catalizador elegido del grupo constituido por compuestos de molibdeno, vanadio, tungsteno, titanio, tántalo, selenio, telurio, niobio y vanadio, habiéndose preparado el hidropéroxido de etilbenceno por la oxidación con -

15. aire de etilbenceno a una temperatura de 130 a 160°C y a una presión manométrica comprendida entre la atmosférica y 70,31 Kg/cm² y la mencionada oxidación se ha llevado a cabo durante 30 minutos a 20 horas a una presión parcial de oxígeno sobre el etilbenceno, de 7.10⁻³ a

20. 0,7 Kg/cm².

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque se epoxida una olefina por reacción con hidropéroxido de etilbenceno que se ha preparado formando una mezcla líquida constituida esencialmente por etilbenceno y oxígeno molecular.

25.

3ª.- Procedimiento según reivindicación 2ª caracterizado porque se utiliza aire como origen de oxígeno, manteniéndose la temperatura de reacción entre 125 y 165°C durante 30 minutos a 20 horas, estando la presión total manométrica comprendida entre la atmosférica

30.

323754



y 70,13 Kg/cm².

- 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la presión parcial de oxígeno sobre la fase líquida está comprendida entre 7.10^{-4} y
5. 1,75 Kg/cm².

5^a.- "Procedimiento para la fabricación de - óxido de propileno"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara. - 3 MAR. 1966

Madrid;

Halcon International, Inc.,

J. GOMEZ ACEDO Y MODET
p. Firmado: F. Hernández Ruiz