

327699

327699



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. H.18429/18607.

Memoria Descriptiva

327 699

sobre:

"Procedimiento continuo para la oxidación
de olefinas"

==.==.==.==.==.==.==

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,
S.W.1., Inglaterra.

==.==.==.==.==.==.==

Este invento se refiere a la producción de
compuestos orgánicos que contengan oxígeno, especial-
mente óxidos de olefinas de ácidos orgánicos.

De acuerdo con este invento, un procedimien-
5. to continuo para la producción de óxidos de alquileo

327699₂ -



- y ácidos orgánicos, comprende el introducir continuamente una olefina alifática y un aldehído con 2 a 8 átomos de carbono, en una masa de un disolvente que contenga uno o mas materiales producidos en el proceso, dotados de un punto de ebullición, a una presión de 20 mm de mercurio, de 40°C por lo menos, el mantener la masa de disolvente por encima de 150°C, el hacer pasar oxígeno molecular continuamente a través de la masa de disolvente, el extraer continuamente líquido, el recuperar por lo menos el óxido de alquileno del líquido extraído y el hacer recircular prácticamente la totalidad de la fracción de líquido que hierve a una temperatura de 40°C como mínimo, a una presión de 20 mm de mercurio. En general un punto de ebullición de 40°C a 20 mm de presión, corresponde a un punto de ebullición de unos 140°C a la presión atmosférica.

- Una de las ventajas principales del empleo de temperaturas superiores a 150°C es que el rendimiento molar de ácido carboxílico sobre la base del aldehído consumido, es mayor que a temperaturas inferiores. Esto se debe en gran parte al hecho de que la olefina se oxida al estado de ácido carboxílico. Además, el rendimiento de óxidos de olefinas sobre la base del aldehído consumido, es también mayor. Se prefieren las temperaturas de 150 a 250°C y, especialmente, las de 150 a 200°C.

- En la co-oxidación de acetaldehído y propileno, es evidente que los rendimientos mejorados de ácido acético y óxido de propileno sobre la base del ace-



5. taldehido consumido, son comercialmente importantes en vista de los costes relativos del acetaldehido y del propileno. Además, las temperaturas elevadas permiten emplear ritmos de reacción superiores; para una producción dada, por tanto, puede emplearse un recipiente de reacción menor consiguiéndose con ello un ahorro elevado en los gastos de instalación.

10. En el procedimiento a que este invento se refiere, puede usarse una gran variedad de aldehidos. Resulta especialmente adecuado el acetaldehido. Aunque pueden utilizarse aldehidos alifáticos superiores de cadena recta, por ejemplo el propionaldehido o el n-butivaldehido, estos son menos adecuados dado que en su presencia aumenta el desarrollo de reacciones secundarias y, por tanto, se comprueba un descenso en la cantidad producida de ácido carboxílico correspondiente al aldehido y, en menor grado, un descenso de la cantidad producida de óxido de olefina con respecto a la olefina. Pueden usarse aldehidos alifáticos de cadena ramificada, por ejemplo isobutivaldehido, pero son menos adecuados que los aldehidos de cadena recta, por ser mas susceptibles a las reacciones secundarias. El empleo de aldehido alifático superior, ramificado o no, o sea, que contenga 3 o más átomos de carbono, da lugar, 25. en general, a la formación de una mezcla de productos acídicos que contienen el ácido carboxílico deseado, junto con pequeñas cantidades de ácidos carboxílicos de peso molecular bajo, y algunas veces, a una mezcla, también, de productos neutros que contienen aldehidos y cetonas inferiores; todos estos ácidos inferiores y 30.

327699

- 4 -



- productos neutros, se derivan, principalmente, de la degradación oxidativa del material aldehídico de partida. Aunque, en general, es preferible el empleo de aldehidos inferiores, se comprenderá que el procedimiento puede emplearse tambien utilizando aldehidos superiores, y este modo de proceder puede resultar conveniente en determinadas circunstancias, por ejemplo, cuando es fácilmente asequible un aldehido mas superior. El aldehido a emplear ha de elegirse para facilitar lo mas posible la separación de productos.
5. Por ejemplo, en la producción de 1:2-epoxipropano por la co-oxidación de propileno, el empleo de aldehidos distintos del acetaldehido, puede dar origen a dificultades en la purificación. Así, si en el procedimiento se utilizan n-butiraldehido, los productos obtenidos contienen algo de propionaldehido y acetona, y la separación de estos el 1:2-epoxipropano, puede resultar difícil. Para usarse en el procedimiento de este invento, son tambien adecuados los aldehidos aromáticos. El benzaldehido tiene la ventaja, sobre los aldehidos alifáticos de un número análogo de átomos de carbono, de hallarse menos expuesto a la degradación oxidativa.
10. Para utilizarse en el procedimiento de este invento, es adecuada una gran variedad de compuestos mono-olefínicos alifáticos. Por ejemplo, es posible utilizar propileno y olefina de cadena recta mas superiores, que contengan hasta 14 átomos de carbono, o mas. Así, pueden obtenerse buenos resultados empleando n-octeno-1. La presencia de un grupo alquilo en el átomo 2 de carbono da lugar a un ritmo mas rápido de producción del
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- óxido de olefina y a un mayor rendimiento sobre la base del aldehído empleado. Así, aunque como antes se ha dicho el n-octeno-1 es adecuado para usarse en este procedimiento, se obtienen resultados mejores aun empleando el 2-metilhepteno-1. Pueden usarse también las diolefinas alifáticas, por ejemplo butadieno e isopreno.

- Es conveniente aplicar el procedimiento de este invento en presencia de un iniciador que puede ser, por ejemplo, la luz ultra-violeta; el peróxido de hidrógeno; azo bis isobutironitrilo; hidroperóxidos alquílicos y peróxidos dialquílicos, de fórmulas R-O-O-H y R-O-O-R respectivamente, en las que R es un grupo alquilo tal como butilo terciario; peróxidos diacíclicos, tales como peróxido diacetílico o peróxido ciclohexilsulfonil acetílico; peróxido dicarbonatos dialquílicos, tales como peróxido dicarbonato di-isopropílico; peróxido ésteres tales como perbenzoato de butilo terciario, y/o sales de metales de valencia variable tales como cobre, manganeso, níquel, hierro, vanadio y rutenio y, mas preferiblemente, cobalto y cromo. Aunque pueden emplearse sales inorgánicas, resultan preferible las sales orgánicas tales como acetatos, estearatos, naftenatos, oleatos, bezoatos, acetoniacetatos y acetoacetatos, dado que éstas son en general solubles en las condiciones de reacción empleadas y, por consiguiente, resultan mas eficaces. A veces es preferible emplear conjuntamente un iniciador que contenga metal y un iniciador orgánico, elegidos ambos de la variedad de compuestos anteriormente indicados.

- Cuando, por ejemplo, el procedimiento de este invento se realiza utilizando un iniciador orgánico, es con

327699

- 6 -



veniente incorporar al sistema de reacción estabilizado res tales como agentes de quelación, por ejemplo ácido etilen diamina tetraacético y 8-hidroxiquinolina, pirofosfatos y estannatos.

5. Entre los materiales comúnmente obtenidos en el procedimiento, susceptibles de usarse como disolventes, figuran los carbonatos de olefinas, los dioxolanos y ésteres derivados de ácidos dibásicos y monobásicos y glicoles correspondientes al óxido de olefina producido en el procedimiento, especialmente diésteres de dichos glicoles. Cuando un reactivo es el propileno, constituyen materiales adecuados el carbonato de propileno, el 4-metil 1:3-dioxolano, el 2:4-dimetil dioxolano, el oxalato de propilén glicol y el diacetato de propilén glicol.
10. Cuando inicialmente se proporciona un disolvente puro, al avanzar el proceso de este invento, la constitución del disolvente se aproxima mas y mas a la de la totalidad de los productos de punto de ebullición elevado obtenidos. Muy convenientemente, por tanto, el disolvente inicialmente introducido tiene dicha composición y puede derivarse de una reacción previa similar. Opcionalmente, puede hallarse presente un hidrocarburo alifático saturado, por ejemplo isopentano o 2-etil-hexano. Convenientemente, ha de tener de 3 a 10 átomos de carbono y con preferencia ha de ser mas fácilmente oxidable que el disolvente. Preferentemente se halla presente en una concentración de 5 a 70% en peso del volumen total del disolvente, y puede introducirse continuamente para mantener una concentración sostenida en la masa de disolvente.
15. Cuando inicialmente se proporciona un disolvente puro, al avanzar el proceso de este invento, la constitución del disolvente se aproxima mas y mas a la de la totalidad de los productos de punto de ebullición elevado obtenidos. Muy convenientemente, por tanto, el disolvente inicialmente introducido tiene dicha composición y puede derivarse de una reacción previa similar. Opcionalmente, puede hallarse presente un hidrocarburo alifático saturado, por ejemplo isopentano o 2-etil-hexano. Convenientemente, ha de tener de 3 a 10 átomos de carbono y con preferencia ha de ser mas fácilmente oxidable que el disolvente. Preferentemente se halla presente en una concentración de 5 a 70% en peso del volumen total del disolvente, y puede introducirse continuamente para mantener una concentración sostenida en la masa de disolvente.
20. Cuando inicialmente se proporciona un disolvente puro, al avanzar el proceso de este invento, la constitución del disolvente se aproxima mas y mas a la de la totalidad de los productos de punto de ebullición elevado obtenidos. Muy convenientemente, por tanto, el disolvente inicialmente introducido tiene dicha composición y puede derivarse de una reacción previa similar. Opcionalmente, puede hallarse presente un hidrocarburo alifático saturado, por ejemplo isopentano o 2-etil-hexano. Convenientemente, ha de tener de 3 a 10 átomos de carbono y con preferencia ha de ser mas fácilmente oxidable que el disolvente. Preferentemente se halla presente en una concentración de 5 a 70% en peso del volumen total del disolvente, y puede introducirse continuamente para mantener una concentración sostenida en la masa de disolvente.
25. Cuando inicialmente se proporciona un disolvente puro, al avanzar el proceso de este invento, la constitución del disolvente se aproxima mas y mas a la de la totalidad de los productos de punto de ebullición elevado obtenidos. Muy convenientemente, por tanto, el disolvente inicialmente introducido tiene dicha composición y puede derivarse de una reacción previa similar. Opcionalmente, puede hallarse presente un hidrocarburo alifático saturado, por ejemplo isopentano o 2-etil-hexano. Convenientemente, ha de tener de 3 a 10 átomos de carbono y con preferencia ha de ser mas fácilmente oxidable que el disolvente. Preferentemente se halla presente en una concentración de 5 a 70% en peso del volumen total del disolvente, y puede introducirse continuamente para mantener una concentración sostenida en la masa de disolvente.
30. Convenientemente, la olefina está presente en una

327699

- 7 -



proporción de 0,2 a 10 partes en peso, por parte en peso del disolvente.

5. La reacción puede realizarse a la presión atmosférica o a cualquier presión elevada conveniente; la presión ha de ser suficientemente elevada para mantener la mezcla de reacción en la fase líquida, y, además, conservar una concentración suficientemente elevada de oxígeno disuelto, para que la reacción se realice a una velocidad conveniente. Adecuadamente, por ejemplo, cuando se utiliza propileno, si la temperatura de reacción es de unos 170°C; la presión, puede ser del orden de 50 a 200 atmósferas.

15. El oxígeno molecular puede proporcionarse como oxígeno puro, aire, mezclas de nitrógeno y oxígeno, y mezclas de oxígeno con cualquier diluyente adecuado, tal como dióxido de carbono, o la olefina que ha de convertirse en su óxido. Así, cuando ha de oxidarse propileno, el oxígeno y el propileno, preferentemente mezclados con un diluyente inerte, tal como el nitrógeno, pueden introducirse juntos en la zona de reacción; adicionalmente, esta mezcla puede contener también algo de propano, ya que en general es más económico usar una mezcla propano-propileno con preferencia al verdadero propileno. La composición de mezclas de gas producidas en el proceso de este invento, 20. ha de hallarse con preferencia fuera de los límites de inflamabilidad, pero ha de contener preferentemente por lo menos 0,5 % de oxígeno por volumen de oxígeno, y puede 25. contener tanto oxígeno como sea posible compatible con el permanecer fuera de los límites de la inflamabilidad.

30. Los periodos de permanencia de los reactivos en

327699

--8--



este invento, son de 2 a 15 minutos. Normalmente, en el procedimiento se convierte del 2 al 20% de la olefina.

5. En general, es conveniente trabajar con la relación molar mas elevada posible de olefina a aldehido, compatible con una combinación espacio tiempo satisfactoria. Se prefiere emplear una relación molar de olefina a aldehido de 5:1 como mínimo; cuando se usan propileno y acetaldehido, la relación, con preferencia es como mínimo de 10:1 y muy adecuadamente puede ser muy superior, por ejemplo de 50:1 a 200:1 y mas preferiblemente, de 80:1 a 120:1.

10. Es deseable que la cantidad de oxígeno molecular introducido sea relativamente elevada en comparación con la cantidad de aldehido empleada. De este modo, disminuyen las reacciones secundarias indeseables, y se obtiene una combinación espacio-tiempo elevada de compuestos deseados. 15. Por ejemplo, pueden introducirse como mínimo 2 moles de oxígeno por mol de aldehido.

20. Al aplicar el procedimiento de este invento, tienen importancia los materiales de construcción del aparato. Así, la porcelana, los esmaltes y las resinas son adecuados para el uso. Resulta especialmente apropiado, el metal que se encuentra en el comercio con la Marca Comercial Registrada "Staybrite" y es tambien posible utilizar superficies de estaño y aluminio. Para el recipiente de reacción, es ventajoso usar una relación volumen:superficie lo mayor posible. 25.

30. Una ventaja especial de este invento es que el procedimiento desprende una cantidad considerable de calor a una temperatura adecuada para la producción de vapor. Una forma preferida de este invento proporciona medios por los



cuales este calor puede utilizarse en la producción de vapor, y la temperatura puede controlarse durante la reacción.

- De acuerdo con esta última forma de este invento,
5. un procedimiento tal como el antes descrito se lleva a cabo en uno o mas recipientes de reacción que comprenden como mínimo un tubo recto de pared térmicamente conductora; una de las superficies del tubo está en contacto con los reactivos y la otra con el agua. Con preferencia, la reacción se realiza en el interior del tubo, y el exterior del mismo se halla en contacto con agua. Preferentemente se utilizan varios tubos prácticamente paralelos, con preferencia verticales y con sus extremos (que se hallan abiertos) ajustados en placas extremas que definen los límites superior e inferior de las cámaras de entrada y salida respectivamente. Cuando la reacción se lleva a cabo de este modo, en el interior de los tubos, los medios para inyectar el oxígeno molecular pueden estar constituidos ventajosamente por boquillas o toberas dirigidas al interior del fondo de cada tubo, y estos pueden estar rodeados de modo adecuado por una envoltura exterior que forma un cierre estanco para el vapor con las placas extremas, proporcionando así un espacio cerrado en el interior del cual puede introducirse agua, por ejemplo en forma de pulverización sobre los tubos, pero con preferencia para formar una masa de agua que cubra por lo menos la parte inferior, por ejemplo el tercio inferior de dichos tubos.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

30. Ventajosamente, los tubos a emplear para la reacción se agrupan en varios recipientes de reacción, por ejemplo 4, montados en paralelo. Esto permite que el rendimiento

327699

- 10 -



5. to o producción del aparato pueda variarse utilizando un número variable de recipiente, manteniendo a la vez las condiciones óptimas de circulación y temperaturas en dichos recipientes, y permite inactivar uno o mas de estos para el cuidado y la conservación sin alterar el funcionamiento de los demás.

10. Para reducir la posibilidad de fugas o escapes, el tubo con preferencia tiene una pared bimetálica; la superficie en contacto con los reactivos puede ser por ejemplo de acero inoxidable, y la otra, de acero dulce.

15. Los óxidos olefínicos inferiores obtenidos por este procedimiento pueden usarse, por ejemplo, en la producción de polímeros, mientras que los óxidos olefínicos superiores pueden convertirse, por ejemplo, por hidrogenación en alcoholes, especialmente alcoholes primarios adecuados para usarse en la fabricación de plastificadores o detergentes.

Este invento se aclara por los Ejemplos siguientes:

20. EJEMPLO 1.- Un tubo de acero inoxidable, con envoltura de agua de 63,5 mm de diámetro y 635 mm de longitud, con un paso interior de tamaño suficiente para proporcionar un volumen interior neto de 1 litro, se cargó con diacetato de propilén glicol. Se suministró agua a un ritmo y a temperatura suficientes para mantener el diacetato de propilén glicol a 170°C.

25. Por la base del tubo y a una presión de 75 atmósfera se introdujeron continuamente por hora, 3,125 g de propileno, 26 g de acetaldehído y 8,9 moles de oxígeno al estado de aire. De la parte superior del tubo se retiró un

30.



- producto en forma de corriente de líquido y gas, que se dejó posar. El líquido resultante se destiló para obtener como primera fracción propileno sin reaccionar (que se recicló nuevamente) y, como segunda fracción, productos de punto de ebullición inferior a 40°C a 20 mm de presión, y las colas mas densas se reciclaron a razón de 2200 g/hora. Al cabo de 100 horas, el disolvente se comprobó que contenía 25% de diacetato de propilén glicol.
- 5.
10. Se convirtieron 5,6% del propileno y 15% del acetaldehído. Se obtuvieron rendimientos de 35% de óxido de propileno con respecto al propileno convertido, y 700% de ácido acético sobre la base del acetaldehído convertido.
15. EJEMPLO 2.- Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 con las mismas condiciones de reacción e iguales ritmos de alimentación, pero añadiendo naftenato de cromo suficiente para proporcionar 15 partes por millón de cromo en peso.
20. Se convirtieron 7,6% del propileno y 19% del acetaldehído. Se obtuvieron rendimientos del 32% de óxido de propileno sobre la base del propileno convertido, y 930% de ácido acético sobre la base del acetaldehído convertido.
25. EJEMPLO 3.- Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, pero a 180°C. El propileno se introdujo a un ritmo de 4,524 g/hora con 23,3 g/hora de acetaldehído, y 9,3 moles/hora de oxígeno. Las colas densas (o sea la fracción líquida de punto de ebullición superior a 40°C a una presión de 20 mm de mercurio). Se recicla
- 30.

327699

- 12 -



ron a razón de 1,136 g/hora.

5. Se convirtió el 7,2% del propileno y se obtuvo un rendimiento del 30,7% de óxido de propileno sobre la base del propileno convertido. La producción de acetaldehído fué superior en un 20% a la introducción en el recipiente de reacción, junto con 230% de ácido acético sobre la base del acetaldchido introducido.

10. EJEMPLO 4.- Se co-oxidaron continuamente en un autoclave propileno y acetaldehído, a una temperatura de 160°C y a una presión de 95 atmósfera.

15. El propileno se introdujo en el recipiente a un ritmo de 2,100 g/hora junto con 88 g/hora de acetaldehído, 15 moles/hora de oxígeno al estado de aire y 10 partes por millón en peso, de cobalto en forma de naftenato de cobalto. El disolvente usado era la fracción de 140°C de punto de ebullición del producto de una operación anterior. Durante el trabajo, el disolvente se recicló al recipiente de reacción a razón de 4,000 g/hora.

20. Se convirtió 24% del propileno introducido y 45% del acetaldehído que se introdujo. El rendimiento de óxido de propileno fué del 16% sobre la base del propileno convertido, y el rendimiento de ácido acético, fué del 400% sobre la base del acetaldehído convertido.

25. EJEMPLO 5.- Se siguió el procedimiento del Ejemplo 4 con las mismas condiciones de reacción, pero introduciendo por hora 3,150 g de propileno, 132 g de acetaldehído y 20 moles de oxígeno y reciclando disolvente a un ritmo de 6,400 g/hora. Se introdujo naftenato de cobalto suficiente para proporcionar, en peso. 10 partes por millón de cobalto como en el Ejemplo 1.
- 30.



5. Se convirtió 15% del propileno introducido y 43% del acetaldehído que se introdujo. El rendimiento de óxido de propileno fué el 28% sobre la base del propileno convertido y el rendimiento de ácido acético, fué el 300% sobre la base del acetaldehído convertido.

10. EJEMPLO 6.- Se siguió el procedimiento del Ejemplo 4, utilizando una temperatura de reacción de 155°C y una presión de 110 atmósfera, e introduciendo por hora 2,650 g de propileno, 88 g de acetaldehído y 10 moles de oxígeno, y reciclando disolvente a razón de 7,200 g/hora. Se introdujo naftenato de cobalto suficiente para proporcionar, en peso, 10 partes por millón de cobalto.

15. Se convirtió el 30% del propileno introducido y el 50% del acetaldehído que se introdujo. El rendimiento de óxido de propileno fué el 25% sobre la base del propileno convertido y el rendimiento de ácido acético, fué el 490% sobre la base del acetaldehído convertido.

20. EJEMPLO 7.- Se siguió el procedimiento del Ejemplo 4 utilizando una temperatura de reacción de 180°C una presión de 95 atmósferas y una presión parcial de oxígeno del 16% de la presión total. El propileno se introdujo a un ritmo de 1,500 g/hora, el acetaldehído, a razón de 50 g/hora y el disolvente se recicló a un ritmo de 4.000 g/hora. Se introdujo naftenato de cobalto suficiente para proporcionar, en peso, 10 partes de cobalto por millón. El rendimiento de óxido de propileno, sobre la base del propileno convertido fué del 15% y del 1,000% sobre la base del acetaldehído convertido. El rendimiento de ácido acético fué del 2.300% sobre la base

25.

30.

327699

- 14 -



del aldehido convertido. Se convirtió el 30% del aldehido introducido.

5. EJEMPLO 8.- Este Ejemplo muestra los resultados obtenidos utilizando condiciones análogas a las de los Ejemplos anteriores, pero empleando una temperatura inferior. Se facilita para fines de comparación.

10. Se repitió el Ejemplo 7 utilizando una temperatura de 130°C, una presión de 95 atmósferas, una presión parcial de oxígeno de 15%, un ritmo de alimentación de propileno de 3,780 g/hora, un ritmo de alimentación de acetaldehido y 150 g/hora y un ritmo de reciclado de disolventes de 6,800 g/hora. Se convirtieron el 22% del propileno introducido y el 50% del acetaldehido introducido. El rendimiento del óxido de propileno fué el 44% sobre la base del propileno convertido, y el rendimiento de ácido acético, fué el 96% sobre la base del aldehido convertido.

20. EJEMPLO 9.- En un recipiente de reacción análoga al descrito en el Ejemplo 1, se introdujeron continuamente y por hora a 160° y a la presión de 42 atmósferas manométricas, 1,700 cc de propileno, 1,500 cc de diacetato de propilén glicol que contenían 10 partes por millón de naftenato de cobalto, 38 cc de acetaldehido, 38 cc de isopentano y 5 moles de oxígeno al estado de aire.

25. Se convirtieron 21% de propileno, 28% de acetaldehido y 30% de isopentano con un rendimiento molar de 43,5% de óxido de propileno sobre la base del propileno convertido, y 230% de ácido acético sobre la base del aldehido.
- 30.

327699

- 15 -



5. En un experimento análogo, pero sin adición de isopentano, solo se convirtió el 17% de propileno y el 22% de acetaldehído con rendimientos molares de 29% de óxido de propileno con respecto al propileno, y de 250% de ácido acético en relación con el aldehído, indicando que la adición de isopentano tenía un efecto beneficioso, a la vez, sobre la conversión de propileno y el rendimiento de óxido de propileno.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi- cadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se
15. hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra, con los números 24403/65 de 9 de Junio de 1.965, y 33575/65 de 5 de Agosto de 1.965, acogíendose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, sien
20. do lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España sobre: "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OXI DACION DE OLEFINAS", caracterizandose por lo siguiente:
25. 1.- Procedimiento continuo para la oxidación de olefinas a óxidos de alquileo y ácidos orgánicos, caracterizado porque se introduce continuamente una olefina alifática tal como el propileno y un aldehído con 2 a 8 átomos de carbono tal como el acetaldehído en una masa de
30. un disolvente que comprende uno o mas materiales de recicló

327600

- 16 -



- de un punto de ebullición, bajo una presión de 20 mm de mercurio, de por lo menos 40°C manteniéndose la masa de disolvente entre 150 y 250°C en tanto que se pasa oxígeno continuamente a través de la masa de disolvente,
5. al mismo tiempo que se retira de modo continuo una parte de líquido del cual se recupera, ulteriormente el óxido de alquileo reciclándose prácticamente toda la fracción del líquido extraído que hierve a una temperatura de 40°C como mínimo, a una presión de 20 mm de mercurio.
10. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1 caracterizado porque la relación molar de olefina a aldehído es de 50:1 a 200:1.
15. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque la relación molar de olefina a aldehído es del orden de 80:1 a 120:1
- 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1 caracterizado porque el propileno está mezclado con propano.
20. 5.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se inicia reacción por irradiación con luz ultra-violeta.
25. 6.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea como mínimo un iniciador elegido del grupo constituido por peróxido de hidrógeno, azo-bis-isobutironitrilo, teniendo los hidroperóxidos de alquilo la fórmula ROOH siendo R un grupo alquilo, teniendo los peróxidos de dialquilo la fórmula ROOR en la que R es un grupo alquilo, los peróxidos de di-acilo, los peroxi-dicarbonatos de dial-
- 30.

327699

- 17 -



quilo y los peroxi-esteres.

5. 7.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se emplea como indicador una sal de cobre, manganeso, níquel, hierro, vanadio, rutenio, cobalto o cromo.

8.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque se halla presente un agente de quelación.

10. 9.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al iniciarse la reacción el disolvente es un carbonato de olefina, un dioxolano o un éster derivado de un ácido dibásico o monobásico y un glicol.

15. 10.- Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado porque el propileno es un reactivo y al iniciarse la reacción el disolvente es un carbonato de propileno, 4-metil 1,3-dioxolano, 2,4-dimetil oxalano, propilén glicol, oxalato o diacetato de propilén glicol.

20. 11.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque al iniciarse la reacción el disolvente tiene una composición correspondiente a la de la totalidad de productos de elevado punto de ebullición formados en el procedimiento.

25. 12.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por la presencia de un hidrocarburo alifático separado, de 3 a 10 átomos de carbono.

30. 13.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la olefina se halla presente en una proporción de 0,2 a 10

327609

- 18 -



partes en peso, por parte en peso del disolvente.

14.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el oxígeno molecular se facilita en forma de aire.

5. 15.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tiempo de permanencia de los reactivos es de 2 a 15 minutos.

10. 16.- "Procedimiento continuo para la oxidación de olefinas", tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 JUN 1966

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmado: F. Hernández Rula