

335098

30 DIC.



PATENTE DE INVENCION

Your Case No.857-Spain.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA EPOXIDACION DE OLEFINAS".

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

Este invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para la preparación de hidroperóxido de etilbenceno por medio de la oxidación del etilbenceno en fase líquida. Más específicamente, se relaciona con

5. una mejora en la oxidación que permite realizar el pro-

30 DIC



- cedimiento en menos tiempo del necesario que en los realizados con anterioridad, sin menoscabo de la producción de materias primas, o, alternativamente, realizarlo con mayores rendimientos en los mismos tiempos de reacción necesarios que en los procedimientos realizados con anterioridad.
- 5.

- El hidroperóxido de etilbenceno (alfa-fenil etilhidroperóxido) ha encontrado recientemente nuevas e importantes aplicaciones en los procedimientos de oxidación química. Por ejemplo, en la epoxidación de olefinas para formar óxidos olefínicos, la técnica anterior ha precisado bien el uso de cloro para formar un compuesto intermedio de clorhidrina o el empleo de agentes oxidantes enérgicos, tales como los perácidos. Con el empleo del cloro se precisan materiales costosos de construcción en los aparatos de tratamiento; se produce cloruro de hidrógeno en forma de un subproducto muy a menudo indeseable, y las etapas de fabricación se complican y precisan mucho espacio. En los procesos utilizando perácidos, tales como el ácido peracético, han de adoptarse grandes precauciones para reducir al mínimo los peligros de explosión. Esto aumenta considerablemente el coste de las fábricas de preparación de los óxidos olefínicos.
- 10.
- 15.
- 20.

- El hidroperóxido de etilbenceno, cuando se emplea como portador de oxígeno en las reacciones de epoxidación de olefinas, evita muchos de los inconvenientes y costes de los procedimientos a base de cloro o de perácido. Por ejemplo, no se precisan materiales especiales de construcción, los peligros de explosión se reducen al mínimo y se desarrollan fácilmente ambos procesos sin la
- 25.
- 30.

30 DIC.



formación de subproductos y coproductos de estireno.

- Los objetos de este invento son proporcionar un proceso perfeccionado para la preparación de hidropéroxido de etilbenceno partiendo de este último, mediante
5. oxidaciones con oxígeno molecular. Más específicamente, los objetos son reducir el período preciso para preparar un óxido de etilbenceno de contenido dado de hidroperóxido, y al mismo tiempo reducir al mínimo la formación de subproductos. Por la reducción de los períodos de reac-
10. ción, es posible reducir los tamaños del equipo de fabricación y los costes materiales.
- Constituye otro objeto el proporcionar técnicas de oxidación tales que aseguren que el óxido formado estará relativamente libre de productos secundarios de oxidación.
15. ción.
- Es conocido en la técnica que la oxidación del etilbenceno puede realizarse a temperaturas variables entre 100 y 165°C. Es también muy conocido que cuando la temperatura de la oxidación se aumenta, la velocidad de reacción del etilbenceno aumenta también. Es conveniente, por
20. tanto, para reducir al mínimo los tamaños del equipo para el procedimiento, llevar a cabo la oxidación del etilbenceno a una temperatura máxima, compatible con la obtención de rendimientos del proceso razonablemente elevados.
25. Al aumentar la temperatura de oxidación, sin embargo, se elevan las velocidades de reacción formándose subproductos indeseables. Por encima de unos 165°C, se pierde mucha materia prima en los productos secundarios. Además, los problemas de separación de estos productos se-
30. cundarios, hacen que el proceso de oxidación resulte an-



tieconómico.

- Otro problema que se plantea en el desarrollo de procedimientos prácticos de oxidación del etilbenceno, es el aumento de la velocidad de reacción, formándose productos secundarios a concentraciones más elevadas del hidroperóxido de etilbenceno. Es, por tanto, conveniente, convertir tanto hidroperóxido de etilbenceno como sea posible en una sola etapa de reacción; sin embargo, se ha comprobado que se forman cantidades prohibitivamente grandes de productos secundarios de oxidación indeseables, cuando el hidroperóxido de etilbenceno se permite concentrarse al estado de óxido de etilbenceno.
- 5.
- 10.

- La cantidad de etilbenceno que ha de convertirse en cualquier oxidación depende de los factores combinados de tamaño del equipo y de rendimiento de hidroperóxido de etilbenceno. En términos generales, cuando la conversión aumenta por encima del 15 al 17% aproximadamente del etilbenceno introducido, el grado de formación de subproducto aumenta apreciablemente y el rendimiento de hidroperóxido se reducirá. Por el contrario, en conversiones inferiores al 5% aproximadamente, el coste de oxidación del etilbenceno resulta prohibitivo a causa del equipo adicional de reciclo del etilbenceno.
- 15.
- 20.

- Se ha descubierto que el tiempo de reacción preciso para llevar a cabo una conversión dada de etilbenceno, puede disminuir apreciablemente sin cambio en el rendimiento de hidroperóxido en la materia prima, debido a la formación de subproductos, si la reacción de oxidación se lleva a cabo en condiciones de temperatura debidamente programadas, mejor que a una sola temperatura. Se ha
- 25.
- 30.

30 DIC



descubierto también que la formación de subproductos puede reducirse al mínimo en el mismo tiempo de reacción necesario para procesos isotérmicos, si la temperatura de oxidación se mantiene en un valor inicialmente elevado y luego disminuye durante el transcurso de la oxidación. Aunque la programación de la temperatura de la reacción precisa un control cuidadoso del proceso, las ventajas totales que se unen al procedimiento a causa de los períodos menores de reacción o de la formación de menos subproductos, son de un interés manifiesto.

Durante alrededor de la mitad del período de reacción preciso para convertir el porcentaje deseado de etilbenceno, la temperatura ha de controlarse entre 135 y 165°C. Durante el resto del período total de reacción, la temperatura de ésta ha de mantenerse entre unos 125°C y 155°C aproximadamente. Es esencial que la temperatura durante la segunda mitad de la reacción sea inferior a la temperatura durante la primera mitad de aquella. Es desde luego posible reducir la temperatura de reacción de acuerdo con cualquier velocidad de reacción deseada. Es solamente esencial que la temperatura media durante la última parte de la reacción sea inferior a la temperatura de reacción durante la primera parte de ésta. Acelerando la velocidad de reacción del hidróperóxido, durante la primera parte de la reacción, la solución concentrada de hidróperóxido se mantiene a temperaturas elevadas de tratamiento durante un período inferior, disminuyendo así, o por lo menos manteniendo constante la cantidad de subproductos formados.

Con objeto de indicar mas completamente las ventajas de este invento, se incluyen los Ejemplos aclarados.



torios siguientes. Todas las partes y porcentajes son ponderales, salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1 - En un autoclave de 4,54 litros de capacidad, vidriado, se colocaron 2,5 kg de etilbenceno líquido de


5. 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 dotado de condensador de reflujo a través del cual se eliminaban los gases efluentes.
- 10.

Se tomaron muestras de la mezcla de reacción al final de cada ensayo y se analizaron con respecto al contenido de hidroperóxido por el bien conocido método iodométrico, y para los ácidos productos secundarios, por titulación con hidróxido sódico. Los análisis para la acetofenona y alfa-feniletanol, se llevaron a cabo por el método de absorción de la luz infrarroja.

15.

- La concentración del oxígeno del gas que abandonaba el reactor durante la oxidación, se mantuvo constante por manipulación de la velocidad de alimentación de aire.
- 20.

- La Tabla siguiente demuestra que en condiciones isotérmicas en las que se realiza una conversión de un 12,5% de etilbenceno en un período de tiempo igual al período necesario para el proceso de temperatura programada, se forman subproductos. Así, la reacción puede llevarse a cabo en el mismo período de tiempo, pero ello significa un aumento de formación de subproductos, y una pérdida en el rendimiento de materia prima.
- 25.

30 DIC. 

T A B L A 1

Ensayos de oxidación con temperatura programada

Ensayo n°	Temperatura °C	Período de reacción, minutos	Moléculas-gramo/kilo de hidroperóxido de etilbenceno	Equivalentes -gramo/kilo de ácido	Moléculas-gramo/kilo de acetofenona	Moléculas-gramo/kilo de alcohol metilbencílico
1 (1358-41)	150	60	0.017	-	-	-
	150	120	0.460	.0015	0.0158	0.0319
	150	150	0.668	.0038	0.0492	0.0598
	150	180	0.793	.0069	0.1022	0.0901
	150	215	0.916	.0132	0.200	0.147
2 (1379-73)	155	0	-	-	-	-
	141	60	.216	-	-	-
	139	120	.428	.0013	-	.0221
	137	180	.658	.0033	.0224	.0335
	137	250	.932	.0069	.0715	.0531
3 (1379-65)	155	0	-	-	-	-
	143	60	.261	0	-	-
	141	120	.546	.0017	.0100	.0254
	140	172	.772	.0053	.0416	.0392
	139	210	.904	.0074	.0698	.0540

* Hidroperóxido de etilbenceno

* Acetofenona

* Alcohol metilbencílico

La Tabla anterior indica también que la programación de temperatura puede utilizarse para reducir al mínimo el período de reacción con una formación de subproductos igual o menor que en la reacción isotérmica.

5.

La formación de subproductos tiene incluso consecuencias mas importantes dado que es posible y conveniente emplear un óxido formado por este procedimiento inventivo sin mayor purificación en la epoxidación de un compues-



to olefínico. En algunos casos, puede ser conveniente eliminar el etilbenceno no convertido, antes de la etapa de epoxidación, pero no es esencial. El ejemplo siguiente indica las ventajas que pueden alcanzarse en la epoxidación de material olefínico con un óxido etilben-
 5. cénico que contenga hidroperóxido de etilbenceno formado en condiciones en las que la cantidad de subproductos formada durante la oxidación, es la mínima.

EJEMPLO 2 - Se realizaron a 110°C epoxidaciones de propileno con hidroperóxido de etilbenceno, utilizando relaciones molares de propileno a hidroperóxido, de 6. Como catalizador de epoxidación se utilizó naftenato de molibdeno. La cantidad de molibdeno utilizado fué de 1 g de molibdeno por 1000 g de hidroperóxido de etilbenceno. En
 10. un período de tiempo de 1 hora de reacción de la partida, la conversión de peróxido fué esencialmente completa. Los resultados de la epoxidación se indican a continuación.

Ensa- yo nº	Origen de hidroperó- xido de etilbenceno	Selectividad molar de hidrope- róxido de etilbenceno para óxi- do de propileno %	Rendimiento elevado de la caldera, gramos por 100 gra- mos de hidroperóxido de etil- benceno reaccionado
1	1 (1358-41)	74	11.4
2	3 (1379-65)	74	5.2

Puede verse fácilmente, por la Tabla anterior, que se consiguen ventajas apreciables de rendimiento en la etapa de epoxidación, utilizando óxidos de etilbenceno pre-
 20. parados por el método de este invento. Además, se reducen al mínimo los problemas debidos a la separación de productos y subproductos.



- El etilbenceno puede oxidarse en cualquier equipo normal utilizado en los procesos de oxidación; éste puede realizarse intermitente o continuamente, con igual facilidad. En las investigaciones que dieron por
5. resultado el descubrimiento que se describe, se utilizó un recipiente de acero inoxidable vidriado, con entradas y salidas para el líquido y el vapor, y un control de presión en la tubería de salida de gas, un agitador y un dispositivo adecuado de control de la temperatura.
10. En una oxidación etilbencénica, puede emplear, se cualquier gas que contenga 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 a causa de su enorme disponibilidad, pero pueden usarse con la misma facilidad gases mas ricos o más pobres en
15. oxígeno que el aire.
- La presión de reacción puede mantenerse desde la presión atmosférica a 70 kg/cm² aunque la presión, convenientemente, se mantiene de 0,7 a 14 kg/cm². La oxidación del etilbenceno es exotérmica, y por tanto es necesario eliminar algo de calor. Es más conveniente trabajar a
20. la presión adiabática, o sea, la presión a la que todo el exceso de calor producido en la reacción se elimina en forma de calor latente de vaporización en hidrocarburos hervidos, dado que no existe la necesidad de serpentines de refrigeración o camisas de agua u otros tipos de aparatos para la eliminación de calor, tampoco existe ninguna necesidad de calor neto, en cuanto la mezcla de reacción se lleva a la temperatura y se inicia. La presión adiabática depende de la temperatura de la reacción, la cantidad de gas
- 25.
- 30.



introducido, la temperatura de alimentación del reactivo, el grado de conversión del etilbenceno, etc., y por tanto, no puede definirse específicamente excepto en relación con estas variables. Al trabajar a esta presión, todo el calor de reacción se elimina en un condensador de ventilación superior, en el que los hidrocarburos en ebullición se condensan y retornan al recipiente de reacción.

5.

Es de importancia considerable al oxidar etilbenceno por estos métodos, el separar todo el agua que se forma en la reacción o se introduce en el recipiente de reacción con las materias primas. Este agua puede eliminarse por decantación del condensado en la ventilación superior; es innecesario emplear dispositivos de deshidratación físicos o químicos mas complicados, que pueden utilizarse desde luego.

10.

15.

La epoxidación utilizando hidropéroxido de etilbenceno, se lleva a cabo en presencia de catalizadores de epoxidación que pueden ser los compuestos de los elementos siguientes: Ti, V, Se, Cr, Zn, Nb, Ta, To, U, Mo, Te, W y Ra. Los catalizadores preferidos son compuestos de Mo, Ti, V, W, Re, Se, Nb y Te.

20.

La cantidad de metal en solución que se utiliza como catalizador en el proceso de epoxidación, puede variar entre amplios límites, aunque como regla general es conveniente utilizar por lo menos 0,00001 moles y con preferencia de 0,002 a 0,03 mol por mol de hidropéroxido presente. Las cantidades superiores a 0,1 mol aproximadamente, parece que no proporcionan ventaja alguna con respecto a proporciones inferiores, aunque pueden emplearse cantidades de hasta 1 mol o más por mol de hidropéroxido.

25.

30.

30 DIC. 1960



- Los catalizadores permanecen disueltos en la mezcla de reacción durante todo el proceso, y pueden utilizarse de nuevo en la reacción, después de la retirada de los productos de reacción de los mismos. Los compuestos de molibdeno, incluyen las sales orgánicas de molibdeno, los óxidos tales como Mo_2O_3 , MoO_3 , ácido molibídico, los cloruros y oxiclорuros de molibdeno, el fluoruro de molibdeno, el fosfato, el sulfuro de este metal, y similares. Los hetero-poliácidos que contengan molibdeno, pueden usarse lo mismo que sus sales; los ejemplos incluyen el ácido fosfomolibídico y las sales sódicas y potásicas del mismo. Los compuestos similares o análogos de los demás metales mencionados, pueden usarse, lo mismo que mezclas de los mismos.
5. Los componentes catalíticos pueden emplearse en la reacción de epoxidación, en la forma de un compuesto o mezcla que inicialmente sea soluble en el medio de reacción. Aunque la solubilidad, en cierto grado, dependerá del medio de reacción especial empleado, una substancia adecuada y soluble prevista por este invento, incluiría compuestos organometálicos, solubles en hidrocarburos y con una solubilidad en metanol, a la temperatura ambiente, de 0,1 g/litro. Constituyen formas solubles, ejemplos de los materiales catalíticos, los naftenatos, estearatos, octoatos, carbonilos y similares. Pueden utilizarse también distintos quelatos, compuestos de asociación y sales enólicas, tales como por ejemplo acetoacetatos. Los compuestos catalíticos específicos y preferidos de este tipo para usarse en este invento, son los naftenatos y carbonilos de molibdeno, vanadio, titanio, tungsteno, rhenio, niobio, tán-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



talo y selenio. Son muy útiles los alcoxi-compuestos tales como titanato de tetrabutilo y otros tales como titanatos de alquilo.

- Las temperaturas que pueden emplearse en la
5. epoxidación, pueden variar entre amplios límites según la reactividad y otras características del sistema especial. Pueden utilizarse temperaturas en general comprendidas entre alrededor de -20 a 200°C aproximadamente, convenientemente, de 0 a 150°C y, con preferencia, de 50 a
10. 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 deseables presiones en general del orden de la atmosférica a 70 kg/cm^2 .
15. Los materiales olefinicamente insaturados susceptibles de aproximarse por hidroperóxido de etilbenceno, incluyen olefinas alifáticas y alicíclicas, substituídas y no substituídas, que pueden ser hidrocarburos, ésteres, alcoholes o cetonas o éteres y similares. Los
20. compuestos preferidos son los que tienen de 2 a 30 átomos de carbono aproximadamente y con preferencia, 3 átomos de carbono como mínimo. Como ejemplos de olefinas pueden citarse etileno, propileno, butileno normal, isobutileno, los pentenos, los metilpentenos, los hexenos normales, los oc-
25. tenos, los ciclohexeno dodecenos, metilciclohexenobutadieno, estireno, metilestireno, viniltolueno, vinilciclohexeno, los fenilciclohexenos, y similares. Pueden emplearse olefinas que contengan halógeno, oxígeno, azufre y similares que contengan sustituyentes. Estas olefinas substituídas es-
30. tán representadas como ejemplos por alcohol alílico, alcohol



metalílico, ciclohexanol, éter dialílico, metacrilato de metilo, oleato de metilo, metilvinilcetona, cloruro alílico y similares. En general, todos los materiales olefínicos epoxidizados por métodos previamente empleados, pueden epoxidizarse de acuerdo con este proceso incluyendo los polímeros olefínicamente insaturados.

5.

Las olefinas inferiores que contengan alrededor de 3 a 4 átomos de carbono en una cadena alifática, se epoxidizan mas ventajosamente por la reacción con el hidroperóxido de etilbenceno. La clase de olefinas comúnmente denominada alfa-olefinas u olefinas primarias, se epoxidizan también de un modo especialmente eficaz por medio de este procedimiento. Es sabido en la técnica que estas olefinas primarias, por ejemplo, propileno, buteno-1, deceno-1, hexadeceno-1, etc., mas difícilmente que otras formas de olefinas, excepto el etileno otras formas de olefinas que se epoxidizan mas fácilmente son las olefinas substituídas, alquenos con insaturación interna, cicloalquenos y similares.

10.

15.

En la epoxidación, la relación de olefina a hidroperóxido de etilbenceno, puede variar entre amplios límites. En general se emplean relaciones molares de grupos olefínicos a hidroperóxido, aproximadamente 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 reacción de hidroperóxido lo mas elevada posible, con preferencia del 50% como mínimo y convenientemente, por lo menos, del 90%, compatible con selectividades razonables.

25.

30.

El hidroperóxido de etilbenceno que reacciona para



epoxidizar la olefina se convierte a su vez prácticamente en alfa-feniletanol.

- En vista de la descripción anterior, los peritos en la materia comprenderán la posibilidad de realizar modificaciones, y se trata de incluir todas ellas en el invento excepto si no están comprendidas en el alcance de las reivindicaciones siguientes.
- 5.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 30 de diciembre de 1965, nº Ser. 517.831, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para la epoxidación de olefinas"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.

- 1.- Procedimiento para la epoxidación de olefinas, con un óxido de etilbenceno que contenga hidropéroxido de etilbenceno, caracterizado porque dicho óxido se pone en contacto con la olefina en una proporción de 1:1 a 20:1 moles de olefina por mol de hidropéroxido, realizándose la epoxidación en presencia de por lo menos 0,00001 mol, por mol de hidropéroxido, de un catalizador de molibdeno.
- 25.
- 30.



5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el óxido de etilbenceno se prepara haciendo reaccionar etilbenceno, en fase líquida, con oxígeno molecular para formar hidroperóxido de etilbenceno, a una temperatura de reacción mas elevada durante la primera parte de la reacción que en la última parte de dicha reacción.

10. 3.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura durante la primera mitad de la reacción, se mantiene entre 135 y 165°C, y durante la segunda mitad de la reacción, se conserva entre 125°C y 155°C, y la presión varía entre la atmosférica y 70 kg/cm².

15. 4.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque del 5 al 17% del etilbenceno introducido se convierte en hidroperóxido de etilbenceno.

5.-Procedimiento para la epoxidación de olefinas; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 DIC. 1955

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GÓMEZ FORTA
p. Firmado: F. Hernández Ruiz