

347524

PATENTE DE INVENCION

Ref: Your Case No. 909.



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la preparaci3n de compues-  
tos de oxirano".

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

### EXTRACTO DEL DE SCUBRIMIENTO

El presente invento se refiere a un procedi-  
miento para la preparaci3n de un compuesto de oxira-  
no, mediante reacci3n de una olefina con un hidro-  
peroxido org3nico, caracterizado porque se somete a  
5. tratamiento el efluente del reactor para separar el



catalizador antes de recuperar el producto alcohol.

PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DEL INVENTO

- Ya se conoce la producción de compuestos de oxirano producidos por reacción de una olefina con un hidropéroxido orgánico. Los detalles de la reacción se describen en las solicitudes pendientes (Nº de Serie 523.895, presentada el 1 de febrero de 1966 y Nº de serie 536.179 presentada el 14 de marzo de 1966). Durante la reacción el hidropéroxido orgánico oxida la olefina formando óxido de olefina y se convierte él mismo en alcohol. La reacción se lleva a cabo a temperaturas del orden de unos  $-20^{\circ}\text{C}$  a unos  $200^{\circ}\text{C}$ , preferentemente de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente, mejor aún a temperaturas comprendidas entre unos  $50^{\circ}$  y unos  $120^{\circ}\text{C}$ . La reacción se realiza a presiones suficientes para mantener una fase líquida. A pesar de que se pueden emplear presiones subatmosféricas, las presiones de preferencia son aquellas comprendidas entre la presión atmosférica y aproximadamente  $70,30 \text{ kgs/cm}^2$ . Generalmente la proporción molar de olefina a hidropéroxido varía dentro de unos límites comprendidos entre 0,5-100:1, preferiblemente 1-20:1 y mejor aún 2-10:1. La reacción puede realizarse en uno o más recipientes de reacción conectados en serie o en paralelo.
- La reacción se lleva a cabo en presencia de una cantidad efectiva de un catalizador elegido del grupo consistente en Ti, V, Cr, Se, Zr, Nb, Mo, Rh, Te, Ta, W, o U. Los catalizadores se añaden convenientemente como compuestos de los metales citados; no obstante, se puede añadir el catalizador en forma de metal fina



mente dividido. En este caso, el metal se convierte finalmente en un compuesto lo suficientemente soluble como para proporcionar una cantidad catalítica de metal en solución en la mezcla de la reacción.

5. La cantidad de metal en solución que se emplea como catalizador en el proceso de epoxidación puede variar dentro de unos límites muy amplios aunque, como regla general, es conveniente emplear al menos 0,00001 moles, preferentemente de 0,002 a 0,03 moles, aproximadamente, por mol de hidropéroxido presente.
10. Cantidades de tan solo 0,000001 moles por mol de hidropéroxido producen efecto, mientras que las cantidades superiores a 0,1 moles no parece que ofrezcan ventaja alguna sobre cantidades menores, aunque de hecho pueden emplearse cantidades de hasta 1 mol o más por mol de hidropéroxido. El catalizador permanece en disolución en la mezcla de la reacción a lo largo del proceso de elaboración y puede volverse a usar en la reacción después de separar de la reacción los productos de la misma. Los catalizadores preferidos son: molibdeno, titanio, vanadio y tungsteno. Los compuestos de molibdeno comprenden sales orgánicas de molibdeno, óxidos tales como  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3$ , ácido molibdico, cloruros y oxiclорuros de molibdeno, fluoruro de molibdeno, fosfato, sulfuro y compuestos similares de molibdeno. Se pueden usar heteropoliácidos que contengan molibdeno así como sus sales; como ejemplos se pueden citar el ácido fosfomolibdico y las sales sódicas y potásicas del mismo. Se pueden usar compuestos similares o análogos de los demás metales mencio-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



3 NOV. 1967

nados así como las mezclas de los mismos.

El efluente del reactor se somete a destilación u otros métodos de recuperación para obtener el óxido de olefina y el subproducto alcohol formados durante la reacción. Durante el proceso de elaboración, el alcohol se deshidrata formando una olefina, aunque se desconoce la razón del por qué de esta deshidratación. Esta deshidratación del alcohol resulta indeseable porque con frecuencia la olefina es muy difícil de separar de los demás componentes y es susceptible de polimerización en las condiciones de elaboración dando por resultado graves incrustaciones en la instalación. La deshidratación reduce también el rendimiento del alcohol que es un subproducto recuperable y que, si se desea, puede deshidratarse en otra operación por separado en condiciones reguladas.

Además de la deshidratación del alcohol, otro problema que surge en la preparación de compuestos de oxirano mediante la reacción de una olefina con un hidroperóxido orgánico es la susceptibilidad del compuesto oxirano a experimentar una reacción adicional y formar subproductos capaces de descomponer el compuesto de oxirano y que, debido a su naturaleza corrosiva, han exigido hasta ahora el empleo de aparatos de acero inoxidable. Con objeto de reducir al mínimo la descomposición del compuesto de oxirano y la deshidratación del alcohol, ha sido necesario hasta el momento llevar a cabo la recuperación y purificación del compuesto de oxirano y de los subproductos recuperables a temperaturas y presiones relativamente bajas.





- ración del compuesto de oxirano deseado y de los sub-  
productos recuperables de una forma mucho más simpli-  
ficada y efectiva. Se ha descubierto que la separación  
del catalizador disminuye la cantidad de deshidratación  
del alcohol en un factor de 50 a 100 aproximadamente.
5. El catalizador se puede separar de diversos modos. La  
forma que se emplee para su separación no es un factor  
esencial. Se puede separar, por ejemplo, tratando el  
efluente del reactor con un material básico o con re-  
sinas intercambiadores de iones, por adsorción, quela-  
ción, clatración, destilación, cristalización o preci-  
pitación. La separación del catalizador reduce al míni  
mo la descomposición del producto oxirano y la forma-  
ción de subproductos indeseables y permite la recupe-  
ración y subproductos recuperables con menos operacio-  
nes, menos piezas principales de equipo y con un equi-  
po menos costoso.
- 10.
- 15.

#### DESCRIPCION DE LOS REACTIVOS

- El presente invento se adapta de una forma úni-  
ca en su género para una conversión lograda de propile-  
no a óxido de propileno. No obstante, además del pro-  
pileno, el sistema de reacción del presente invento  
puede aplicarse asimismo a la epoxidación en general  
de olefinas y olefinas sustituidas.
- 20.

- Los compuestos preferidos son aquellos que tie-  
nen de 2 a 30 átomos de carbono, aproximadamente, pre-  
ferentemente al menos 3 átomos de carbono. Citamos co-  
mo ejemplos de olefinas el etileno, propileno, butileno  
normal, isobutileno, pentenos, metilpentenos, hexenos  
normales, octenos, dodecenos, ciclohexeno, metilciclo-
- 25.
- 30.



- hexeno, butadieno, estireno, metilestireno, viniltolueno, vinilciclohexeno y fenilciclohexenos y otros similares. Se pueden usar olefinas sustituidas en las que el sustituyente sea halógeno, oxígeno, azufre y otros por el estilo. Tales olefinas sustituidas se hallan representadas por el alcohol alílico, alcohol metálico, ciclohexenol, éter dialílico, metacrilato de metilo, oleato de metilo, metilvinilcetona, cloruro de alilo y otros similares. En general, todas las olefinas y olefinas sustituidas que se epoxidaban por métodos anteriores a este invento, se pueden epoxidar según este procedimiento incluyendo materiales olefinicamente insaturados que tengan hasta varios miles de átomos de carbono. Se pueden citar como ejemplo de estos materiales el aceite de linaza, aceite de oliva, aceite de soja, aceite de algodón, líquido resinoso oleoso obtenido en la fabricación del papel al sulfito, aceite de ricino, aceite de maíz, ésteres de butilpoliglicol de ácidos grasos no saturados, polibutadieno líquido o sólido, poliisopreno, polímeros mixtos insaturados de etileno incluyendo los terpolímeros de los mismos con ciclopentadieno y similares.
- Mediante este procedimiento se epoxidan con gran ventaja las olefinas inferiores que tienen aproximadamente 3 ó 4 átomos de carbono en una cadena alifática. Por el empleo de este procedimiento se epoxidan de una manera particularmente eficaz las clases de olefinas denominadas comúnmente alfa-olefinas u olefinas primarias. Los expertos en la materia saben que estas olefinas primarias, v.g., propileno, buteno-1, deceno-1,
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



- hexadeceno-1, etc., son más difíciles de epoxidar que otras formas de olefinas, a excepción hecha solamente del etileno. Otras formas de olefinas que se epoxidan mucho más fácilmente son las olefinas sustituidas, al-
5. quenos con insaturación interna, cicloalquenos y otros por el estilo. Se ha descubierto, por ejemplo, que el ciclohexeno se epoxida fácilmente con todos los metales citados en esta descripción. No obstante, se ha descubierto que tres de los catalizadores citados
10. ofrecen una utilidad especial en la epoxidación de una olefina primaria como es el propileno. Estos tres catalizadores son: molibdeno, titanio y tungsteno. Se ha descubierto que su actividad para la epoxidación de las olefinas primarias es sorprendentemente elevada y
15. puede conducir a una elevada selectividad del propileno a óxido de propileno. Estas selectividades elevadas se obtienen en altas conversiones de hidroperóxidos, 50 % o más, cuyos niveles de conversión son de gran importancia para la utilización comercial de esta tecnología.
20. gia.

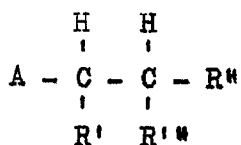
#### EL HIDROPEROXIDO ORGANICO

- La reacción de este invento se lleva a cabo de una forma general empleando un reactivo de hidroperóxido orgánico de la fórmula ROOH en la que R es un radical orgánico. En la práctica de nuestra preferencia R es un radical alquilo insustituido, cicloalquilo, aralquilo, aralquenilo, hidroxialquilo, cicloalquenilo, hidroxicicloalquilo y otros similares que tengan de 3 a 20 átomos de carbono. R puede ser también un radical heterocíclico.
- 25.
- 30.



Los hidroperóxidos preferidos que sirven de ilustración son: hidroperóxidos de cumeno, hidroperóxidos de etilbenceno, hidroperóxido de ter-butilo, peróxido de ciclohexanona, hidroperóxido de tetrahidronaftaleno, peróxido de metiletilcetona, hidroperóxido de metilciclohexeno y otros por el estilo, así como los hidroperóxidos de tolueno, p-etiltolueno, isobutilbenceno, diisopropilbenceno, p-isopropiltolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, fenilciclohexano, etc. Un compuesto de hidroperóxido orgánico útil para este invento es el producto peróxido que se forma por la oxidación con oxígeno molecular, en fase líquida, del ciclohexanol.

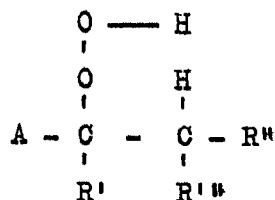
Los hidroperóxidos particularmente útiles se derivan de hidrocarburos alquilaromáticos que tengan al menos un átomo de hidrógeno en un carbono adyacente al anillo. Los hidrocarburos alfa-araquilo que se emplean en este invento tienen la fórmula general



en la que cada R', R'' y R''' pueden ser hidrógeno o un radical alquilo que tenga, preferentemente, de 1 a 20 átomos de carbono y A es un anillo aromático. El anillo aromático A puede ser el de benceno y puede sustituirse con grupos fluor, cloro, bromo, nitro, alcoxi, acilo o carboxi (o los ésteres de los mismos). El anillo aromático puede tener una o más cadenas secundarias con



hasta doce átomos de carbono en cada cadena, cuyas cadenas pueden ser normales o ramificadas. Los hidropéroxidos alfa-aralquilo tienen la fórmula:



- en la que R', R'' y R''' y A tienen los significados arriba indicados. Son ejemplos de estos hidropéroxidos los hidropéroxidos de tolueno, etilbenceno, cumeno, p-etiltolueno, isobutilbenceno, tetralina, diisopropilbenceno, p-isopropiltolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, fenilciclohexeno y otros similares. Las especies preferibles son aquellas derivadas del cumeno, v.g., hidropéroxidos de alfa, alfa-dimetilbencilo y etilbenceno, v.g., hidropéroxido de alfa-feniletilo. Estos hidropéroxidos de aralquilo dan mejores selectividades de reacción y velocidades más rápidas de reacción.
- 5.
- 10.
- 15.

La forma más preferente de preparación de los hidropéroxidos, en el presente invento, es mediante la oxidación del hidrocarburo correspondiente. La oxidación se lleva a cabo empleando oxígeno molecular como el que puede proporcionar el aire, aunque se puede utilizar oxígeno puro así como oxígeno incorporado a un gas inerte en mayores o menores concentraciones.

20.



- Se pueden emplear temperaturas comprendidas dentro del amplio margen de 40° a 180°C, preferentemente de 90° a 140°C y una presión de 1,05 a 70,30 kgs/cm<sup>2</sup> (absolutos) preferiblemente de 2,10 a 10,54 kgs/cm<sup>2</sup> absolutos. La oxidación se continúa hasta que aproximadamente un 1 a un 70 % y preferentemente un 10 a un 50 % del alquil-aromático se haya convertido en hidroperóxido.
5. Durante la oxidación alquilaromática se pueden emplear diversos aditivos de tipo conocido con el fin de promover la producción de hidroperóxido.
10. El efluente de la oxidación del hidrocarburo comprende una solución del hidroperóxido en hidrocarburo junto con algo de alcohol formado durante la oxidación. Este efluente se puede emplear en la epoxidación sin concentrar el hidroperóxido o bien se puede destilar el efluente de oxidación para concentrar primero el hidroperóxido.
15. EL CATALIZADOR
- Es conveniente añadir los <sup>anteriormente</sup> catalizadores/mencionados en forma de compuestos; no obstante, es posible y preferible añadir el catalizador en forma de metal finamente dividido en cuyo caso el metal se convierte finalmente en un compuesto lo suficientemente soluble como para proporcionar una cantidad catalítica del metal en solución en la mezcla de la reacción.
20. La cantidad de metal en solución empleado como catalizador en el proceso de epoxidación puede hallarse comprendida dentro de unos límites muy amplios, aunque como regla general, es conveniente emplear por lo menos 0,00001 moles y, preferentemente, de 0,002 a
25. 30.



0,03 moles por mol del hidroperóxido presente. Cantidades de tan solo 0,000001 moles por mol de hidroperóxido producen efecto mientras que las cantidades superiores a 0,1 moles aproximadamente no parece que ofrezcan ventaja alguna sobre cantidades menores, aunque se puede emplear hasta 1 mol o mas por mol de hidroperóxido.

5. 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 la reacción. A pesar de que la solubilidad dependerá hasta cierto grado del medio de reacción particular empleado, una sustancia apropiadamente soluble que se utiliza con este invento podría ser algún compuesto organo-metálico, soluble en hidrocarburo, que tuviera una solubilidad en metanol a temperatura ambiente de por lo menos 0,1 gramos por litro. Son formas solubles ilustrativas de materiales catalíticos los naftenatos, estearatos, octoatos, carbonilos y otros similares.
10. También se pueden usar diversos quelatos, compuestos de asociación y sales de enol como son, por ejemplo, los acetoacetatos. Los compuestos catalíticos específicos y preferidos de este tipo para empleo con este invento son los naftenatos y carbonilos de molibdeno, titanio, tungsteno, renio, niobio, tantalio, selenio, cromo, circonio, telurio y uranio. Son muy útiles los compuestos alcoxi tales como el titanato de tetrabutilo y titanatos similares de tetraalquilo.
15. El molibdeno, tungsteno, vanadio y titanio forman un subgrupo sobresaliente y preferido de cataliza-

20. El molibdeno, tungsteno, vanadio y titanio forman un subgrupo sobresaliente y preferido de cataliza-

25.

30.



dores puesto que estos catalizadores resultan excepcionalmente útiles en la epoxidación de olefinas primarias como son el propileno y las demás olefinas igualmente.

5. Un segundo subgrupo que no resulta ser tan útil con olefinas primarias como el anterior, pero que es totalmente útil con otros tipos de olefinas se compone de niobio, tántalo y uranio, siendo éste el menos útil de los catalizadores enumerados.

#### SEPARACION DEL CATALIZADOR

10. Según se indicó anteriormente, el catalizador se puede separar del efluente del reactor de diversos modos. Es preferible realizar esta operación mediante tratamiento con un material básico por la facilidad con que se efectúan la separación. Los materiales básicos apropiados los compuestos alcalinos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Se pueden citar como ejemplos específicos de materiales alcalinos comúnmente adecuados:  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
15. Otros materiales básicos apropiados son los óxidos, carbonatos y bicarbonatos de los metales de los grupos I y II de la tabla periódica. También se pueden emplear bases orgánicas, v.g., alcanolaminas, tales como la mono-, di-, o trietanolamina. El material básico se puede añadir como tal o bien formarse in situ. El material
20. básico reacciona con el catalizador y lo separa del efluente del reactor. El efluente del reactor se puede tratar con el material básico de cualquier forma conveniente o apropiada como, por ejemplo, mediante la mezcla directa de material básico sólido con el efluente del reactor o mezclando el material básico en solu-
- 25.
- 30.

23 NOV. 1957

- ción con el efluente del reactor en corriente paralela o en contracorriente. El efecto perseguido con el último método de mezclado es formar una fase orgánica superior libre de catalizador y una fase acuosa inferior que contenga catalizador. Las dos fases se separan fácilmente mediante decantación, por ejemplo. La cantidad de alcali deberá ser suficiente para separar todo el catalizador metálico del efluente del reactor y para neutralizar los subproductos ácidos. La concentración de la solución alcalina puede variar de 0,001N hasta la forma sólida del material básico puro aproximadamente. Es preferible que la concentración de la solución se halle comprendida entre 0,1N a 2N aproximadamente.
- 5.
- 10.
15. El tratamiento del efluente del reactor con el material básico puede tener lugar a temperaturas de 10° a 200°C aproximadamente, preferiblemente de unos 25° a unos 100°C. Se ha hallado que supone una ventaja el reciclar parte de la solución básica del efluente de la etapa de separación de catalizador a la carga de alimentación de dicha etapa de separación de catalizador. Ese ciclo mejora el contacto entre el efluente del reactor y el material básico y reduce el gasto neto de éste. Además, cuando se emplea material básico en forma de solución acuosa, se reduce la solubilidad del compuesto de oxirano en la fase acuosa por la presencia de sales solubles que se acumulan en la solución alcalina reciclada. Concentraciones mayores de alcali, a pesar de ser eficaces, tienden a aumentar la
- 20.
- 25.
30. pérdida de producto oxirano debido a hidrólisis. El

23 NOV. 1971

catalizador separado se puede recuperar, como es lógico, y reciclarse si así se desea.

5. Ha resultado sorprendente descubrir que el tratamiento alcalino acuoso no produce una descomposición apreciable del compuesto oxirano por hidrólisis. Tratando el efluente del reactor con álcali acuoso se consiguen ventajas de elaboración sobresalientes e inesperadas. Eliminando el catalizador se evita la deshidratación del alcohol. Esto permite poder trabajar en el proceso de recuperación con temperaturas y presiones más elevadas puesto que se elimina el problema de la polimerización de la olefina. Al mismo tiempo, se simplifica notablemente la recuperación y purificación del producto oxirano y de los subproductos recuperables. Asimismo se elimina un cierto número de operaciones o estadios de separación y muchas piezas de equipo principales, v.g., columnas de traccionamiento y vaporizadores. Además se puede utilizar acero al carbono en lugar de acero inoxidable.

20. DESCRIPCION DETALLADA

A continuación se describirá el presente invento con relación al dibujo adjunto que ilustra una modalidad del procedimiento.

25. Los reactivos, olefina e hidroperóxido, y el catalizador se alimentan en el reactor 3. La olefina se pasa por vía del conducto 1, el hidroperóxido por vía del conducto 2 y el catalizador por vía del conducto 4. Se puede emplear cualquier otro método conveniente para alimentar estos materiales que componen la carga.
30. Por ejemplo, en lugar de alimentar el catalizador por



separado, se puede combinar con la olefina o con el hidróperóxido, o bien alimentarse todos los materiales de la carga en el reactor por vía de un conducto común.

5. El efluente del reactor que contiene olefina sin reaccionar, producto oxirano y subproducto de hidrocarburo y alcohol se hace pasar por vía del conducto 5 a la columna de recuperación de la olefina 6. La olefina sin reaccionar se saca por la parte superior de la columna por vía del conducto 7 que contiene al condensador 8 y se recicla al reactor 3 por vía del conducto 1. Los residuos de la columna 6 se hacen pasar por el conducto 9 al depósito de vaporización rápida 10 del que se saca por la cabeza olefina adicional sin reaccionar y se pasa por el conducto 11, que contiene al condensador 12, a una segunda columna de recuperación de olefina 13. Los residuos del depósito de vaporización rápida 10 se hacen pasar por el conducto 15, que contiene al condensador 16, al separador de catalizador 17. Se introduce una solución acuosa al calina en el separador 17 por vía del conducto 18. Por el conducto 19 se saca una fase acuosa inferior que contiene catalizador y por el conducto 20 se saca una fase orgánica superior, libre de catalizador, y se hace pasar a la columna de recuperación de olefina 13 de la que se saca la última parte de olefina sin reaccionar. La olefina sin reaccionar separada en la columna 13 del material alimentado por los conductos 11 y 20 se saca en cabeza por el conducto 14 y se hace pasar al conducto 7.



23 NOV. 1957

- En otra forma de realización (no ilustrada) se puede eliminar el depósito de vaporización rápida y hacerse pasar directamente los residuos de la columna 6 al separador 17. Asimismo, a pesar de que en el
5. dibujo se ilustra la separación de catalizador mediante un tratamiento con solución acuosa alcalina, esta operación puede realizarse empleando otros métodos de separación que quedan comprendidos dentro del alcance del invento. Así, en lugar de tratamiento alcalino
10. acuoso, se podría eliminar el catalizador mediante cualquiera de los procedimientos mencionados anteriormente como, por ejemplo, sometiendo el efluente del reactor a un tratamiento con una resina intercambiadora de iones, quelación, etc.
15. Los residuos de la columna 13 se hacen pasar por vía del conducto 21 a la columna de traccionamiento 22 por cuya cabeza se saca oxirano por vía del conducto 23. Las colas se hacen pasar por el conducto 24 a la columna de traccionamiento 25 de la que se saca
20. hidrocarburo en cabeza por vía del conducto 26. Las colas de la columna 25 se hacen pasar por vía del conducto 27 a la columna de traccionamiento 28 de la que se saca subproducto alcohol por la cabeza de la columna 29 y los residuos pesados se sacan como colas por el
25. conducto 30.
- Los expertos en la materia comprenderán que la separación del catalizador tiene lugar en cualquier punto comprendido entre el lado de salida del reactor y el lado de entrada de fraccionamiento del alcohol. El
30. mayor beneficio, en términos de máximo rendimiento de



- producto y de subproductos recuperables, eliminación de incrustaciones en los aparatos, reducción de piezas de equipo de elaboración y ventaja de poder utilizar equipo fabricado con acero al carbono en lugar de acero inoxidable, se obtiene cuando el catalizador se separa lo antes posible a la salida del reactor. A pesar de todo, se obtienen beneficios y ventajas aún cuando el catalizador se separe del efluente del reactor en el punto preciso anterior al estadio de recuperación del subproducto alcohol.

- Las ventajas que ofrece el procedimiento presente en la modalidad acabada de describir tienen una gran importancia de tipo económico. Las columnas de fraccionamiento 22, 25 y 28 se fabrican con acero al carbono en lugar de hacerlo con acero inoxidable. La separación de hidrocarburo se efectúa en una columna en lugar de las dos hasta ahora necesarias, puesto que se pueden emplear temperaturas y presiones más elevadas. Además, se elimina también la necesidad de emplear por lo menos dos vaporizadores entre las columnas de fraccionamiento del hidrocarburo y el alcohol. Otra ventaja más que ofrece el empleo de temperaturas y presiones más elevadas es la eliminación o reducción al mínimo de equipo de refrigeración en la segunda columna de recuperación de propileno 13.

#### EJEMPLO I

- Se oxidó etilbenceno con aire a 140°C en fase líquida a una concentración del 12 % en peso de hidropéroxido de etilbenceno. Se epoxidaron varias partes de esta solución de hidropéroxido con propileno en



bombas de acero inoxidable de 150 cc. La carga en cada bomba fué de 80 gms de solución de hidróperóxido, 15 gms de propileno y 0,6 gms de una solución que contenía un 0,3 % en peso de metal de molibdeno disuelto.

5. La reacción de epoxidación se llevó a cabo por espacio de 75 minutos a 120°C. La conversión del hidróperóxido, por término medio, fué del 97 %, con rendimientos medios de 72 moles de óxido de propileno y 83 moles de alfa-feniletanol por cada 100 moles de hidróperóxido de etilbenceno reaccionado.
10. Después de la epoxidación se enfriaron las bombas, se separó de la mezcla por destilación el propileno sin reaccionar y las partes restantes de líquido de cada bomba se combinaron para formar un solo efluente de epoxidación.
15. Se mezcló una porción de 100 gms de este efluente de epoxidación con 5 gms de NaOH 1N, se agitó la mezcla por espacio de 15 minutos en un embudo de separación a temperatura ambiente y se separaron las fases. El análisis de la fase orgánica demostró que se había
20. separado totalmente el molibdeno mediante el tratamiento alcalino. Los análisis de las fases acuosa y orgánica demostraron que las pérdidas de productos durante el tratamiento alcalino fueron del 0,4 % de alfa-feniletanol (por disolución en la fase acuosa) y de un 2 % del
25. óxido de propileno (principalmente por hidrólisis a propilenglicol. Se separó de la fase orgánica aproximadamente un 41 % del fenol en el efluente de epoxidación.

#### EJEMPLO II

30. Una segunda porción de 100 gms del efluente de



- epoxidación del Ejemplo I se mezcló con 10 gms de NaOH  
TN en solución que se había saturado previamente con  
benzoato sódico. Se agitó la mezcla durante 15 minutos  
a temperatura ambiente y se separaron las fases. El  
5. análisis de la fase orgánica demostró que se había se-  
parado totalmente el molibdeno mediante el tratamiento  
alcalino. Los análisis de las fases acuosa y orgánica  
demostraron que las pérdidas de productos durante el  
tratamiento alcalino fueron de aproximadamente un 2 %  
10. de alfa-feniletanol, 2 % de acetofenona y 1-2 % del  
óxido de propileno.

- Una parte de la fase orgánica tratada con álca-  
li se destiló en una microcolumna para separar óxido  
de propileno y etilbenceno y se dejaron partes de las  
15. colas, que comprendían principalmente alfa-feniletanol  
con algo de acetofenona y residuos de elevadas tempera-  
turas de ebullición, a temperaturas elevadas con el  
fin de medir la velocidad de deshidratación del alfa-fe-  
niletanol. Una parte no mostró descomposición detecta-  
20. ble de alfa-feniletanol por espacio de 2 horas a 155°C.  
Una segunda parte mostró una descomposición de menos  
del 1 %/hora de alfa-feniletanol a 165°C. Al contrario  
que estas bajas velocidades de deshidratación, un  
efluente similar que no se había tratado con material  
25. alcalino mostró una descomposición de alfa-feniletanol  
de 9,6 %/hora a 145°C.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del in-  
vento, así como la manera de realizarlo en la prácti-  
ca, debe hacerse constar que las disposiciones anterior  
30.



mente 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,

5. con fecha 23 de noviembre de 1966, bajo el número 596.639; acogiéndose 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 PREPARACION DE COMPUESTOS DE OXIRANO"; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1a.- "Procedimiento para la preparación de compuestos de oxirano", mediante la reacción catalítica de una olefina con un hidroperóxido orgánico en la que se forma alcohol como subproducto, caracterizado porque se separa una parte, por lo menos, del catalizador del efluente del reactor antes de recuperar el subproducto alcohol de dicho efluente.

20. 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se separa tratando el efluente del reactor con un material básico.

25. 3a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador se separa tratando el efluente del reactor con un material básico en presencia de agua.

4a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como olefina se emplea propileno.

30. 5a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizador se emplea molib-

23 NOV 1967

deno.

5. 6a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como material básico se emplea uno, que contiene un catión elegido del grupo consistente en metales alcalinos o alcalinotérreos y un anión elegido del grupo consistente en hidróxido, carbonato, bicarbonato u óxido.

10. 7a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como material básico se emplea un compuesto orgánico.

8a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se separa, al menos, parte de la olefina del efluente del reactor antes de separar el catalizador.

15. 9a.- "Procedimiento para la preparación de compuestos de oxirano", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.

20. Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

HALCON INTERNATIONAL, INC.

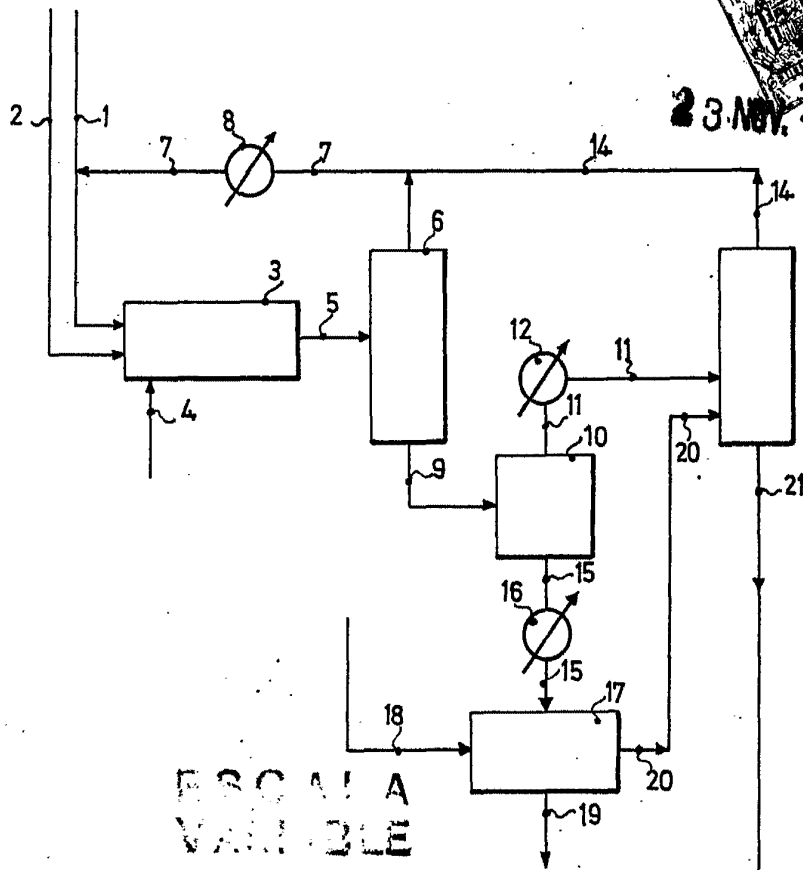
23 NOV. 1967

A. GOMEZ ACEBO Y MODER

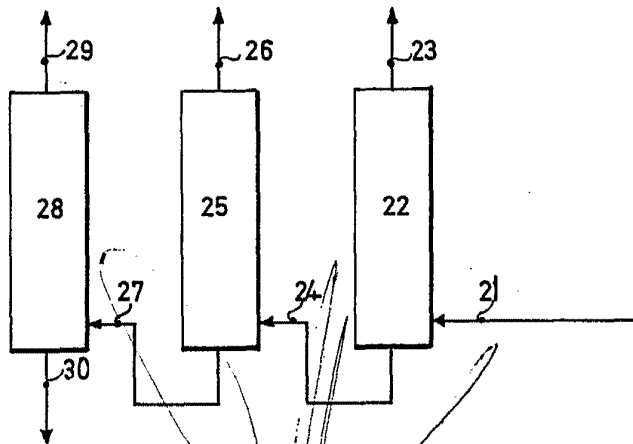
pp. Firmado: F. Hernández Ruiz



23 NOV. 1967



ESCALA  
VARIABLE



23 NOV. 1967

MADRID.  
HALCON INTERNATIONAL INC.

SOMEZ-ACEBO Y MODELA  
Firmado: F. Hernández Ruiz