

P.- 44.306

P 2640 Sp.

RSM/122

378133

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>C07</u>
SUBCLASE <u>C</u>



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA HACER REACCIONAR UNO O MAS
COMPUESTOS OLEFINICOS CON UNO O MAS HIDROPEROXIDOS"

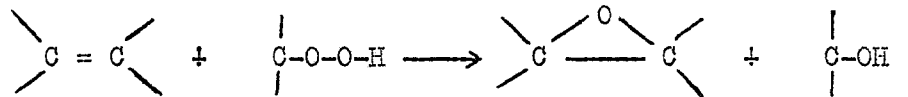
(Clase Internacional C07d)



Procedimiento para epoxidar olefinas con hidropéroxido:

Es conocida la conversión de compuestos olefínicos a los compuestos oxiránicos correspondientes, en cuanto que se hacen reaccionar con un compuesto hidropéroxido orgánico, según la ecuación general siguiente:

5

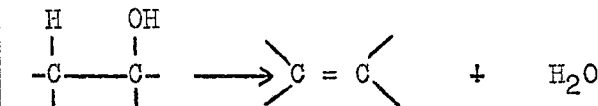


grupo olefínico grupo hidropéroxido grupo oxirano grupo hidroxilo

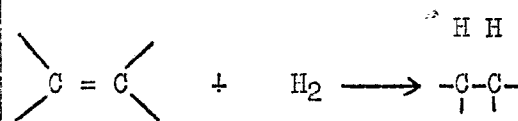
10

Si se desea, el compuesto hidroxílico resultante de la reacción puede ser convertido de nuevo en compuesto hidropéroxido. Cuando hay un átomo de carbono que lleve al menos un átomo de hidrógeno, adyacente al átomo de carbono que lleva el grupo hidroxilo, la regeneración se efectúa más ventajosamente, por regla general, por deshidratación, hidrogenación y oxidación, según se representa en el siguiente esquema de reacción:

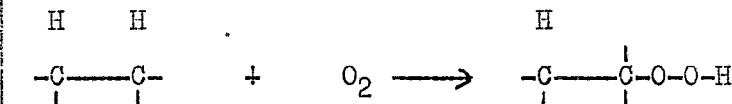
15



20



25



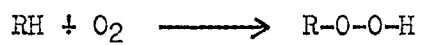
30



A menudo se pueden llevar a cabo simultáneamente las dos operaciones primeras.

Se apreciará que cuando el compuesto olefínico que es producto intermedio en el esquema anterior es un producto que puede ser vendido, se puede prescindir de las operaciones de hidrogenación y oxidación. Si el compuesto hidroxílico es un producto que puede ser vendido, puede incluso ser interesante prescindir de la operación de deshidratación.

En general, los hidroperóxidos se preparan, como es bien sabido por los expertos en la técnica, mediante una reacción de oxidación según se representa en la siguiente ecuación general:



donde R representa un grupo hidrocarbilo monovalente, que puede estar o no estar sustituido.

(Se apreciará que la última operación del anterior esquema de reacción está cubierta por la ecuación general que se acaba de dar).

Preferiblemente, el grupo R tiene de 3 a 10 átomos de carbono. Más preferiblemente, es un grupo hidrocarbilo, en particular un grupo alcoholilo o aralcoholilo secundario o terciario, que tiene de 3 a 10 átomos de carbono. Entre estos grupos son especialmente preferidos los grupos alcoholilo terciario y aralcoholilo secundario o terciario, incluyendo, por ejemplo, terc-butilo, terc-pentilo, ciclopentilo, 1-fenilstilo-1, 2-fenilpropilo-2, y los diversos radicales tetralinilo que se originan por eliminación de un átomo de hidrógeno de la cadena secundaria alifática de la molécula de tetralina.



Los hidroperóxidos de aralcohilo en los que el grupo hidroperoxídico está unido al átomo de carbono de una cadena secundaria alcohólica que está unida directamente a un anillo aromático, incluyendo 1-hidroperóxido de 1-feniletilo y 2-hidroperóxido de 2-fenilpropilo, se denominan a menudo según los hidrocarburos correspondientes, por ejemplo hidroperóxido de etilbenceno e hidroperóxido de cumeno. En lo sucesivo se seguirá también esta práctica. Se apreciará que cuando se usa hidroperóxido de etilbenceno el compuesto hidroxílico resultante es 1-feniletanol-1, también denominado metilfenilcarbinol, que puede ser deshidratado a estireno, y que cuando se usa hidroperóxido de cumeno el compuesto hidroxílico resultante es 2-fenilpropanol-2, también denominado dimetilfenilcarbinol, que puede ser deshidratado a alfa-metilestireno. Desde luego, tanto el estireno como el alfa-metilestireno son productos industrialmente útiles y, por tanto, puede ser bien preferido su uso y/o venta como tales, y abstenerse de regenerar etilbenceno y cumeno, respectivamente.

Los amilenos terciarios que son útiles como precursores del isopreno pueden ser obtenidos por deshidratación del alcohol que se forma cuando se usa hidroperóxido de terc-pentilo.

En aras de una mayor brevedad, el término hidrocarburo será empleado en general en lo sucesivo para designar el compuesto RH, según se ha definido antes, aunque, como se ha indicado, R puede ser también un grupo hidrocarbilo sustituido.

El reaccionante hidroperóxido orgánico usa

378133

5

10

15

20

25

30



4
do como material de partida puede estar en estado diluido
o concentrado, purificado o no purificado. Es sabido que
las soluciones de 5 a 70% en peso del hidroperóxido en el
hidrocarburo correspondiente pueden ser preparadas fácil-
5 mente, por lo general, oxidando dicho hidrocarburo corres-
pondiente. El aislamiento de los hidroperóxidos se hace
más difícil a medida que disminuye la volatilidad de los
hidrocarburos, y entonces puede hacerse preferible el uso
de las soluciones como tales. Las técnicas adecuadas para
10 oxidar los hidrocarburos en cuestión son bien conocidas
por los expertos en la técnica.

Las soluciones de hidroperóxidos en los hi-
drocarburos correspondientes, obtenidas por una de las
técnicas de oxidación conocidas, también contienen usual-
15 mente una cierta proporción del alcohol, que se forma por
reducción del hidroperóxido, y este alcohol puede ser
también oxidado parcialmente a la cetona correspondiente.
Así, una solución de hidroperóxido de etilbenceno también
contiene generalmente metilfenilcarbinol y metilfenilce-
20 tona. Tras la reacción con un compuesto olefínico, la me-
tilfenilcetona puede ser convertida en metilfenilcarbinol
por hidrogenación, y la cantidad total de metilfenilcar-
binol finalmente obtenida puede ser convertida en estire-
no, y, si se desea, ser convertida más, en etilbenceno.

25 En principio, de la manera antes descrita
se puede hacer reaccionar con un hidroperóxido cualquier
compuesto orgánico que tenga al menos un doble enlace
olefínico. Los compuestos pueden ser acíclicos, monocí-
clicos, bicíclicos o policíclicos, y pueden ser monoole-
fínicos, diolefínicos o poliolefínicos. Si hay más de un
30



en-lace olefínico, pueden ser conjugados o no conjugados.

En general se prefieren los compuestos olefínicos que tienen de 2 a 60 átomos de carbono. Aunque puede haber presentes sustituyentes, que preferiblemente deben ser relativamente estables, tienen particular interés los hidrocarburos monocolefínicos acíclicos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono. Entre tales hidrocarburos se incluyen, por ejemplo, el etileno, propileno, isobutileno, hexeno-3, octanol-1 y deceno-1. El butadieno puede ser mencionado como ejemplo de un hidrocarburo diolefínico adecuado.

Los sustituyentes, si están presentes, pueden ser, por ejemplo, átomos de halógeno, o comprender átomos de oxígeno azufre y nitrógeno, junto con átomos de hidrógeno y/o carbono. Tienen particular interés los alcoholes olefínicamente insaturados, y los hidrocarburos olefínicamente insaturados sustituidos con halógeno, incluyendo, por ejemplo, alcohol alílico, alcohol crotilico y cloruro de alilo.

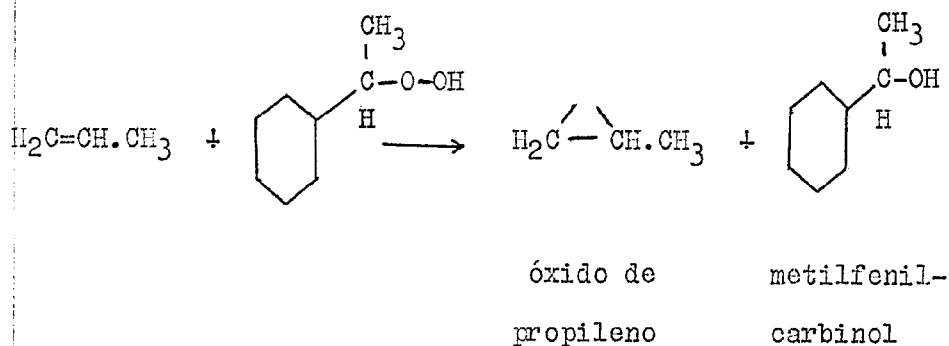
Los compuestos oxiránicos son materiales de utilidad establecida, y muchos son productos químicos del comercio, en particular los óxidos de olefinas tales como, por ejemplo, óxido de etileno y óxido de propileno. Según se expone, por ejemplo, en las memorias descriptivas de las patentes EE.UU. nº 2.815.343, 2.871.219 y 2.987.498, el óxido de propileno puede ser convertido en productos polímeros útiles, por polimerización o copolimerización. También tiene interés comercial la epiclorigidrina, que puede ser obtenida a partir de cloruro de alilo, y, si se desea, puede ser convertida en glicerina.

Desde luego, también se puede preparar glicerina a partir



del compuesto oxiránico que se forma cuando se parte de alcohol alílico.

Es bien sabido que el óxido de etileno se produce en gran escala haciendo reaccionar etileno con oxígeno molecular, usando un catalizador que contiene plata. Otro camino para llegar al óxido de etileno consiste en la adición de ácido perclórico al doble enlace, seguido por deshidrocloración. También se ha hallado que este camino es muy adecuado para la producción de óxido de propileno. Sin embargo, la reacción del propileno con un hidropéroxido, antes explicada, es una vía alternativa muy prometedora. Es particularmente interesante la epoxidación de propileno con hidropéroxido de etilbenceno, según la siguiente ecuación de reacción:



Ya se ha indicado en lo que antecede que entonces se puede obtener estireno como coproducto valioso.

La presente invención se refiere a una mejora del procedimiento conocido, antes explicado, en el que se hace reaccionar uno o más compuestos olefínicos con uno o más hidropéroxidos orgánicos, para producir uno o más compuestos oxiránicos. La mejora consiste en el uso de un tipo especial de catalizador. Se han expues-

4 MAY 1970

to en publicaciones anteriores diversos catalizadores.

Por ejemplo, la memoria descriptiva de la patente EE.UU. nº 2.754.325 describe el uso, en estado disuelto, de heteropoliácidos que contienen metales de transición, tales como cromo, molibdeno y wolframio, y las memorias descriptivas de las patentes EE.UU. nº 3.350.422 y 3.351.635 describen el uso de soluciones de compuestos de metal de transición (V, Mo, W, Ti, Nb, Ta, Re, Se, Zr, Te y U). Sin embargo, los catalizadores conocidos solo son eficaces generalmente cuando están dispersados homogéneamente en la mezcla de reacción. Desde luego, sería ventajoso si se pudieran emplear catalizadores o composiciones catalíticas que fueran sustancialmente insolubles en la mezcla de reacción, debido a que tales sistemas catalíticos heterogéneos pueden ser separados mucho más fácilmente de los productos de reacción.

Ahora, la presente invención se refiere a una composición catalítica que es esencialmente insoluble en la mezcla de reacción de epoxidación, proporcionando así un sistema heterogéneo. Se ha hallado, sorprendentemente, que la composición catalítica de la invención es muy activa, y conduce a altas conversiones del (de los) hidroperóxido(s) introducido(s), con grandes selectividades al (a los) compuesto(s) oxiránico(s) de que se trate, siendo definidas estas selectividades como proporciones molares entre compuesto(s) oxiránico(s) formado(s) e hidroperóxido(s) convertido(s).

En general, la reacción se efectúa en fase líquida, usando disolventes y/o diluyentes que sean líquidos a la temperatura y presión de reacción, y sustan-

5
10
15
20
25
30



4
cialmente inertes para los reaccionantes, así como para los productos. La presencia de materiales reactivos tales como, por ejemplo, agua, es evitada, deseablemente. Una parte sustancial del disolvente puede consistir en materiales presentes en la solución de hidroperóxido empleada. Son disolventes preferidos a añadir además los aromáticos mononucleares, por ejemplo benceno, tolueno, clorobenceno, bromobenceno, o-diclorobenceno, y alcanos, por ejemplo octano, decano y dodecano. Sin embargo, también puede servir como disolvente una cantidad en exceso del reaccionante olefínico, junto con el material disolvente introducido junto con el hidroperóxido, de manera que no se necesite la adición de ningún disolvente más. Sin embargo, en la mayoría de los casos se usa un disolvente añadido. La cantidad total de material disolvente puede ser de hasta 20 moles por mol de hidroperóxido.

La reacción transcurre generalmente a temperaturas y presiones moderadas, en particular a temperaturas comprendidas entre 0 y 200°C, siendo preferido el intervalo de 25 a 200°C. La presión exacta no es crítica, siempre que baste para mantener la mezcla de reacción en estado líquido. La presión atmosférica puede ser satisfactoria. En general, las presiones están comprendidas convenientemente entre 1 y 100 atm abs.

Al término de la reacción, la mezcla líquida que comprende los productos deseados puede ser separada fácilmente del material catalítico sólido. Después, la mezcla líquida puede ser elaborada usando cualquier método usual, incluyendo, por ejemplo, destilación fraccionada, extracción selectiva y filtración. El disolvente,



el catalizador, y cualquier olefina o hidropéroxido sin reaccionar, pueden ser recirculados para seguir utilizándolos. El procedimiento de la invención puede ser efectuado con éxito con el catalizador en forma de suspensión, de lecho móvil o de lecho fluidizado. Sin embargo, parece que un lecho catalítico fijo sería preferible para operaciones industriales a gran escala. El procedimiento se puede efectuar de manera discontinua, pero también semicontinua o continuamente. El líquido que contiene los reaccionantes puede ser hecho pasar después a través del lecho catalítico, de manera que el efluente de la zona de reacción esté enteramente, o por lo menos prácticamente, libre de material catalítico.

El catalizador empleado según la presente invención comprende un óxido de molibdeno y un material soporte sólido consistente en óxidos inorgánicos que contienen una proporción principal de al menos un componente óxido elegido de entre sílice y alúmina.

Durante la reacción, el molibdeno está presente como molibdeno hexavalente, y se prefiere añadirlo en este estado de oxidación, inmediatamente, cuando se prepara el catalizador. Habitualmente se emplea un tratamiento previo para convertir el molibdeno a la forma de óxido, si estaba originalmente en alguna otra forma. La proporción de molibdeno en la composición catalítica puede variar, pero como norma son muy satisfactorias las proporciones de 0,1 a 10% en peso, respecto al soporte, calculado como trióxido, prefiriéndose las proporciones de 0,2 a 5% en peso, calculado con la misma base.

El óxido de molibdeno puede disolverse en



cierto grado en la mezcla de reacción de epoxidación, pero se puede mostrar que la contribución del molibdeno disuelto a la actividad catalítica es despreciable, de manera que se puede decir cabalmente que el catalizador permanece heterogéneo, Sin embargo, ello conduce a una actividad reducida del catalizador cuando está siendo usado de nuevo, si se pierde algo de material activo. Por tanto, es deseable reducir la solubilidad del molibdeno añadiendo pequeñas proporciones de otros componentes. Se ha hallado que la inclusión de óxido de bismuto y/o óxidos metálicos de tierras raras es muy eficaz en este sentido.

Son óxidos metálicos de tierras raras adecuados aquellos de los lantánidos, es decir, de los metales que tienen números atómicos de 57 a 71 inclusive, por ejemplo lantano, cerio, praseodimio, neodimio, promecio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. Los metales de tierras raras preferidos son aquellos con máxima valencia posible menor que 4, es decir, el lantano, y los metales con número atómico de 59 a 64 inclusive, por ejemplo praseodimio, neodimio, promecio, samario, europio, y gadolinio. Se recomienda particularmente una mezcla en la que esté presente el lantano junto con uno o más lantánidos con números atómicos de 59 a 64, por ejemplo didimio comercial. Esta es una mezcla bastante compleja, que consta principalmente de lantano y neodimio, junto con menores cantidades de praseodimio y samario. Es típico el siguiente análisis del óxido de didimio comercial: La_2O_3 , 45%; Nd_2O_3 , 38%; Pr_6O_{11} , 11%; Sm_2O_3 , 4%; y varios, 2%.



Se pueden emplear compuestos de bismuto y metales de tierras raras que se conviertan fácilmente en óxidos, con tal de que la composición catalítica preparada inicialmente sea sometida a un tratamiento previo, antes de su uso. Desde luego, también se pueden emplear como materiales de partida los óxidos como tales. La proporción de modificador no es crítica, pero en general las más satisfactorias son las proporciones de 0,1 a 10% en peso, calculadas como metal(es), respecto al soporte del catalizador, prefiriéndose las proporciones de 0,1 a 5% en peso, calculadas con la misma base.

Preferiblemente, los materiales de soporte que están presentes en los catalizadores a usar según la presente invención tienen un área superficial específica relativamente grande. Son muy adecuados, en general, los soportes de catalizador que tienen un área superficial específica de al menos $1 \text{ m}^2/\text{g}$, y preferiblemente comprendida entre 25 y $800 \text{ m}^2/\text{g}$.

El material de soporte puede ser, por ejemplo, un material presente en la naturaleza, por ejemplo una arcilla o un aluminosilicato cristalino de la clase conocida en la técnica como tamices moleculares. Sin embargo, se prefieren los materiales sintéticos. Los más preferidos son los materiales de soporte que contienen una proporción principal, y en particular al menos 75% en peso, de sílice. El gel de sílice es particularmente preferido, entre tales materiales silíceos.

Puede ser ventajoso incluir activadores en los catalizadores a usar según la invención, en particular compuestos de metales alcalinotérreos incluyendo, por



ejemplo, magnesio, calcio, estroncio y bario. Se prefieren los óxidos y los compuestos tales que sean fácilmente convertibles en óxidos. Para efectuar esta conversión puede ser deseable un tratamiento previo de la composición catalítica preparada inicialmente, antes de su uso. Las proporciones de activador o activadores no son críticas, pero por lo general no se requieren proporciones que excedan del 10% en peso, calculado como metal y basado en el soporte del catalizador. La inclusión de promotores es especialmente ventajosa cuando se empleen óxidos refractarios con puntos fuertemente ácidos, por ejemplo cuando la acidez intrínseca es menor que -3. La acidez intrínseca, generalmente representada por pK_a , se determina por titulación del material en cuestión, con una base apropiada, en presencia de indicadores colorantes, como se expone, por ejemplo, en la memoria descriptiva de la patente EE.UU. 2.868.688.

Las composiciones catalíticas a usar según la presente invención se pueden preparar por técnicas usuales tales como, por ejemplo, mezclado en seco, seguido por calcinación, cogelificación, coprecipitación, impregnación e intercambio de iones. Los componentes pueden ser introducidos en una operación, o ser añadidos independientemente en etapas. En este último caso, el orden en que se añadan los diversos componentes no es crítico, pero generalmente se prefiere añadir el compuesto de molibdeno después de los otros componentes.

En aquellos casos en que el catalizador haya de ser sometido a un tratamiento previo, antes de su uso, por lo general es adecuado que este tratamiento pre-



4
 vio consista en calentar la composición catalítica en at-
 mósfera de gas no reductor, tal como, por ejemplo, nitró-
 geno, argon, dióxido de carbono, o de un gas que contenga
 oxígeno, tal como, por ejemplo, aire. Sin embargo, el mé-
 todo de tratamiento previo más adecuado, en general, de-
 5 depende también de la forma de combinación química en que se
 proporcionen los componentes. En muchos casos los compues-
 tos han de ser convertidos en óxidos, por ejemplo los com-
 ponentes iniciales tales como molibdato amónico, hidróxido
 10 potásico y nitrato de didimio. Esto puede efectuarse con-
 venientemente, por lo general, calentando en atmósfera no
 reductora, particularmente a temperaturas comprendidas en-
 tre 350 y 800°C, durante tiempos comprendidos entre 1 y
 18 horas.

15 Las composiciones catalíticas a usar según
 la presente invención pueden estar en cualquier forma fí-
 sica, por ejemplo en forma de polvo, así como de copos,
 esferas o gránulos.

Ejemplo I

Preparación del catalizador A

20 Una muestra de 20 g de gel de sílice comer-
 cial, que tenía un área superficial específica de 300 m²/g
 y un volumen de poros de 1,15 cc/g, fué puesta en contac-
 to con una solución de 0,442 g de paramolibdato amónico
 25 ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) en 24 ml de agua. El gel de sílice
 impregnado fué secado a 150°C, y calcinado luego a 500°C
 durante 2 horas. La composición resultante contenía 1,1%
 en peso de molibdeno, calculado como metal.

Preparación del catalizador B

30 Una muestra de 20 g de gel de sílice comer-



4
 cial, que tenía un área superficial específica de 300 m²/g y un volumen de poros de 1,15 cc/g (Davison, grado 62) fué puesta en contacto con una solución de 0,442 g de paramolibdato amónico ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), 0,737 g de nitrato de didimio (nitrato de didimio comercial, que es una mezcla compleja de metales de tierras raras), 26 ml de agua, 1 ml de ácido nítrico 16N, y 2 ml de una solución acuosa al 50% en peso de peróxido de hidrógeno. El gel de sílice impregnado fué secado a una temperatura de 150° durante 2 horas, y luego se calcinó una muestra de 10 g a 500°C durante 2 horas. El producto calcinado contenía 1,1% en peso de molibdeno, calculado como metal, y 1,2% en peso de "didimio", calculado como metal.

Ensayos de solubilidad de los catalizadores A y B

15 En una serie de experimentos se ensayó la estabilidad de las composiciones catalíticas A y B, poniendo en contacto una muestra de 2 g de cada una, durante un cierto tiempo, con una mezcla de 25 ml de alcohol terc-butílico y 25 ml de 1-octeno, a una temperatura de 110°C. 20 Tras el tratamiento, se determinó el contenido de molibdeno (como metal) en el catalizador recuperado, para determinar si el molibdeno se había disuelto en el líquido. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

25

<u>Catalizador</u>	<u>Concentración de molibdeno, % en peso</u>		
	<u>Inicial</u>	<u>Tras 4 horas</u>	<u>Tras 26,5 horas</u>
A	1,1	0,50	0,47
B	1,1	1,08	1,05

Muestras de las composiciones catalíticas A y B, respectivamente, cada una de las cuales pesaba 0,3

378133



g, fueron puestas en contacto con 42 g de 1-octeno y 5,5 g de hidroperóxido de terc-butilo, a una temperatura de 105 y 110°C, respectivamente, durante un tiempo de 1 hora y 0,5 horas, respectivamente. El análisis de las mezclas de producto mostró una conversión del 97,7% del hidroperóxido de terc-butilo y una selectividad del 96,3% a óxido de 1-octeno, para el catalizador A, y una conversión del 91% del hidroperóxido de terc-butilo y una selectividad del 91,3% a óxido 1-octeno para el catalizador B.

5

Ejemplo II

10

Una muestra de 20 g de gel de sílice comercial, que tenía un área superficial específica de 300 m²/g y un volumen de poros de 1,15 cc/g (Davison, calidad 62) fué puesta en contacto con una solución de 1,94 g de nitrato de bismuto (Bi(NO₃)₃·5H₂O), 1,766 g de paramolibdato amónico ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), 28 ml de ácido nítrico 8N, y 4 ml de una solución acuosa al 50% en peso de peróxido de hidrógeno. El gel de sílice impregnado fué secado a 150°C, y calcinado luego a 500°C durante 2 horas. El producto resultante contenía 4,2% en peso de bismuto (como metal) y 4,8% en peso de molibdeno (como metal).

15

20

Una muestra de 0,5 g de esta composición fué puesta en contacto con 30 g de 1-octeno y 4 g de hidroperóxido de terc-butilo, en 16 g de n-hexano, en un reactor de vidrio de 100 ml, a 110°C durante 1 hora. El análisis de la mezcla de producto mostró una conversión del 72,5% del hidroperóxido de terc-butilo, y una selectividad del 78,6% a óxido de 1-octeno, basada en el hidroperóxido convertido.

25

30

378133

Ejemplo III



Una muestra de 50 g de gel de sílice comercial, que tenía un área superficial específica de 340 m²/g y un volumen de poros de 1,15 cc/g, fué puesta en contacto con una solución de 2,21 g de paramolibdato amónico ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) y 4,37 g de nitrato de didimio comercial, en 40 ml de agua, 10 ml de ácido nítrico 16N y 4 ml de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 50% en peso. El gel de sílice impregnado fué secado a 150°C, y calcinado luego a 800°C durante 2 horas. El producto resultante contenía 2,4% en peso de molibdeno, calculado como metal, y 2,86% en peso de "didimio", también calculado como los metales de tierras raras contenidos en él.

Una muestra de 0,5 g de esta composición fué puesta en contacto con 20 ml de 1-cianometilciclohexeno y 2 ml de hidroperóxido de terc-butilo, en un reactor de vidrio de 100 ml, a 110°C durante 2 horas. El análisis de la mezcla de producto mostró una conversión del 100% del hidroperóxido de terc-butilo y una selectividad del 82% a óxido de 1-cianometilciclohexeno, basada en el hidroperóxido convertido.

Ejemplo IV

Con fines de comparación se ensayaron óxidos inorgánicos de metales en forma de catalizadores heterogéneos en que, en cada una de las series de experimentos, una muestra de 1 g del óxido de metal de que se trate fué puesto en contacto con desde 36,5 hasta 42 g de 1-octeno y desde 4,5 hasta 5,5 g de hidroperóxido de terc-butilo. Las condiciones de reacción y los resultados se muestran en la Tabla II.

378133



TABLA II

Catalizador	Monero diluyente, g	Tiempo de reac- ción, horas	Temp., °C	Conversión del hidro- peróxido, %	Selectividad a epó- xido, %
TiO ₂ (Cabot Corp.)	2,1	20	110	50	0
TiO ₂ (Degussa, Inc.)	2,1	19	110	40	0
ZrO ₂	2,1	20	107	76,7	1
H ₂ SO ₅	0	4,5	115	9	0
Ta ₂ O ₅	0	4,5	110	11	5
CrO ₃	0	0,5	108	99	22
WO ₃	0	22	111	85	8
Re ₂ O ₇	0	4	110	100	0
TeO ₂	0	22	110	33	7
SeC ₂	0	3	110	97	0
UO ₂	0	20	110	55	5
MnO ₃ (sin soportar; can- tidad, 18 mg)	0	4,5	105	33,4	77,1
<u>Según la invención</u>					
Mo en peso de Mo en SiO ₂ (cantidad de MoO ₃ , también 18 mg)	0	1,25	105	65,6	91,7
El mismo catalizador de Mo en SiO ₂ (subiendo a 100 mg la cantidad de MoO ₃)					
	0	1,5	105	99,8	95,4

378133

378133

TABLA II

Catalizador	Nonano diluyente, g	Tiempo de reac- ción, horas	Temp., °
TiO ₂ (Cabot Corp.)	2,1	20	110
TiO ₂ (Degussa, Inc.)	2,1	19	110
ZrO ₂	2,1	20	107
NbSO ₅	0	4,5	115
Ta ₂ O ₅	0	4,5	110
CrO ₃	0	0,5	108
WO ₃	0	22	111
Re ₂ O ₇	0	4	110
TeO ₂	0	22	110
SeO ₂	0	3	110
UO ₂	0	20	110
MoO ₃ (sin soportar; can- tidad, 18 mg)	0	4,5	105
<u>Según la invención</u>			
1,1% en peso de Mo en SiO ₂ (cantidad de MoO ₃ , también 18 mg)	0	1,25	105
El mismo catalizador de Mo en SiO ₂ (subiendo a 100 mg la cantidad de MoO ₃)	0	1,5	105

378133



TABLA II

<u>Tiempo de reac-</u> <u>ción, horas</u>	<u>Temp., °C</u>	<u>Conversión del hidro-</u> <u>peróxido, %</u>	<u>Selectividad a epó-</u> <u>xido, %</u>
20	110	50	0
19	110	40	0
20	107	76,7	1
4,5	115	9	0
4,5	110	11	5
0,5	108	99	22
22	111	85	8
4	110	100	0
22	110	33	7
3	110	97	0
20	110	55	5
4,5	105	33,4	77,1
1,25	105	65,6	91,7
1,5	105	99,8	95,4

378133



4
La presente solicitud, que corresponde a la
presentada en los Estados Unidos de América, el 2 de
Abril de 1.969, bajo el N° 812.922, se acoge a los bene-
ficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-
dad Industrial.

5
REIVINDICACIONES

10
Los puntos de invención propia y nueva que
se presentan para que sean objeto de esta solicitud de
Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los
siguientes.

15
1.- Procedimiento mejorado para hacer reac-
cionar uno o más compuestos olefínicos con uno o más hi-
droperóxidos, para producir uno o más compuestos oxiráni-
cos, caracterizado por el uso de una composición catalíti-
ca que es esencialmente insoluble en la mezcla de reacción,
proporcionando así un sistema heterogéneo, comprendiendo
dicha composición catalítica un óxido de molibdeno y un
material soporte sólido consistente en óxidos que contie-
nen una proporción principal de al menos un óxido compo-
nente elegido de entre sílice y alúmina.

20
25
2.- Procedimiento según la reivindicación
1, caracterizado porque la composición catalítica compren-
de de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,2 a 5% en
peso, respecto al soporte, de molibdeno, calculado como



trióxido.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la composición catalítica comprende óxido de bismuto y/o uno o más óxidos de metales de tierras raras.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la proporción total de bismuto y/o metales de tierras raras, calculada como metal(es) respecto al soporte del catalizador, es de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso.

15 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado porque el sólido de soporte material es silíceo inorgánico que contiene al menos 50%, pero preferiblemente al menos 75%, y más preferiblemente al menos 90% en peso de silicio, calculado como dióxido de silicio.

20 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el sólido de soporte material tiene un área superficial específica de al menos 1 m²/g, y preferiblemente comprendida entre 25 y 800 m²/g.

25 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 200°C, preferiblemente entre 25 y 200°C.

30 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto olefínicamente insaturado tiene de 2 a 60 átomos de carbono.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el compuesto olefínicamente insa-



turado es un alqueno de 3 a 40 átomos de carbono, que puede estar o no estar sustituido con un grupo hidroxilo o un átomo de halógeno.

5 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el compuesto olefínicamente insaturado es propileno.

11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el compuesto olefínicamente insaturado el cloruro de alilo.

10 12.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el compuesto olefínicamente insaturado es alcohol alílico.

15 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el hidropéroxido orgánico es un hidropéroxido de hidrocarburo de 3 a 20 átomos de carbono.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el hidropéroxido es hidropéroxido de terc-butilo.

20 15.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el hidropéroxido es un hidropéroxido de aralcohilo en el que el grupo hidropéroxido está en un átomo de carbono unido directamente a un anillo aromático.

25 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el hidropéroxido es hidropéroxido de etilbenceno.

30

378133



4

17.- Procedimiento mejorado para hacer reaccionar uno o más compuestos olefínicos con uno o más hidroperóxidos.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

10

Madrid, 4 MAY. 1970

P.A.

Alberto de Llanos
Por Poder

378133