

378385

PATENTE DE JUN 1970

Clase nº 981-HEALM.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>C</u>



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de compuestos oxiranos.

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

Extracto

Esta invención se relaciona con una mejora en el procedimiento de preparación de un compuesto oxirano, cuyo procedimiento perfeccionado comprende las operaciones de (a)

5. oxidación de un hidrocarburo para producir un hidropéroxido

378385

20



orgánico y (b) reacción del hidroperóxido con un compuesto olefinicamente insaturado para producir el compuesto oxirano.

La mejora con que se relaciona esta invención consiste en el uso de ácido cítrico para reducir al mínimo la descomposición

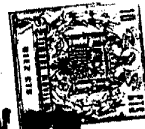
5. catalizada con hierro del hidroperóxido orgánico sin perjudicar la reacción entre el hidroperóxido y el compuesto olefinicamente insaturado.

Fundamento de la invención.

10. Recientemente se ha dispuesto para su explotación comercial de procedimientos para la producción de compuestos oxiranos mediante la reacción en fase líquida entre un compuesto olefinicamente insaturado y un hidroperóxido orgánico (véanse patentes estadounidenses Nos. 3.351.635 y 3.350.422).

15. El procedimiento de estas patentes recientemente concedidas requiere el uso de un catalizador de molibdeno, tungsteno, titanio, columbio, tantalio, renio, selenio, cromo, zirconio, telurio, uranio ó vanadio.

20. Como la producción de compuestos oxiranos mediante tal procedimiento requiere el uso de grandes cantidades de hidroperóxidos orgánicos como reactivos, estos hidroperóxidos se producen ventajosamente mediante la oxidación con oxígeno molecular de un hidrocarburo con la estructura correspondiente al hidroperóxido deseado, en presencia de un medio de reacción en fase líquida. Por conveniencia, en adelante se hará
25. frecuentemente referencia a este procedimiento por una "autooxidación". Tales técnicas de autooxidación permiten fácilmente la producción de hidroperóxidos orgánicos en cantidades suficientes para la producción comercial de compuestos oxiranos por el citado método. Los procedimientos de autooxidación
30. de hidrocarburos para la producción de hidroperóxidos orgánicos



20 JUN 1970

son también generalmente conocidas; véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses Nos. 2.843.633 y 2.845.461, como ilustraciones de tales procedimientos.

- En consecuencia, la producción comercial de compuestos oxiranos empleando hidroperóxidos orgánicos, implica fundamentalmente las operaciones de autooxidación de un hidrocarburo para producir el correspondiente hidroperóxido orgánico y la reacción de este hidroperóxido orgánico así producido con el compuesto olefinicamente insaturado a epoxidar.
- 5.
 - 10. La última de las dos operaciones anteriormente indicadas se denominará en adelante operación de "epoxidación". Con frecuencia pueden emplearse, y de hecho se emplean, otras operaciones. Por ejemplo, el efluente de la autooxidación comprende, además del hidroperóxido, hidrocarburos sin reaccionar y alcohol formado en parte por la descomposición del hidroperóxido, así como cetonas, ácidos y otros productos de oxidación.
 - 15. Este efluente se trata ventajosamente para la separación, por lo menos parcial, de hidrocarburos sin reaccionar y, posiblemente, para la separación de parte o la totalidad del alcohol antes de introducir el hidroperóxido en la epoxidación.
 - 20.

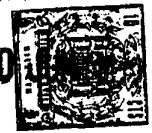
- Evidentemente, el interés económico de tal procedimiento depende en gran medida de la producción y utilización más eficaces del hidroperóxido. Sin embargo, los hidroperóxidos son materiales relativamente inestables que se descomponen con facilidad a temperaturas elevadas. Además, la descomposición de los hidroperóxidos se cataliza mediante iones metálicos tales como cobalto, manganeso, hierro y níquel; por consiguiente, es deseable excluir tales iones metálicos de sistemas en los que se hallan presentes hidroperóxidos.
- 25.
 - 30. En el caso del cobalto, manganeso y níquel, por ejemplo, tal

37838520 JUN 1971



- exclusión se efectúa fácilmente. Sin embargo, en el caso del hierro, los problemas son mucho más difíciles, puesto que el uso de materiales de construcción que contienen hierro es fundamentalmente inevitable sin someter el proceso general a consecuencias económicas indeseables. Por consiguiente, se han desarrollado técnicas para inactivar las superficies metálicas que contienen hierro al objeto de evitar la introducción del ion hierro en sistemas que contienen hidroperóxidos. Aunque tales técnicas son eficaces para su finalidad pretendida, son costosas y de empleo engorroso en la práctica comercial y los agentes inactivadores usados pueden interferir el uso de los productos hidroperóxidos en la subsiguiente epoxidación. Una técnica comúnmente usada que presenta precisamente estos inconvenientes implica la limpieza con ácido nítrico del equipo, el lavado de éste con agua destilada, seguido del tratamiento del equipo con una solución acuosa de pirofosfato sódico. Además, independientemente de lo efectivas que puedan ser las técnicas de inactivación, no ejercen ningún efecto sobre la contaminación de hierro introducida con los materiales de alimentación en forma de orín ó incrustaciones arrastrados. La presencia de cantidades incluso diminutas de tales contaminadores en los materiales de alimentación de la reacción invalida esencialmente toda la finalidad de las complejas técnicas de inactivación anteriormente esbozadas.

También se hallan implicadas consideraciones de seguridad. La descomposición de hidroperóxidos catalizada con hierro tiene por resultado la conversión del hidroperóxido orgánico en alcohol y la liberación de oxígeno molecular. Este oxígeno puede acumularse dentro del equipo y finalmente



5. puede tener por resultado la formación de mezclas inflamables ó incluso posiblemente explosivas. Este problema llega a ser de máxima importancia en equipo tal como tanques de almacenamiento y destilación intermedia, si la hay, entre las operaciones de autooxidación y epoxidación.

10. En consecuencia, existe la necesidad de una técnica para evitar que contaminadores metálicos, especialmente hierro, catalicen la descomposición del hidroperóxido. Naturalmente, tal método no ha de interferir la utilización del hidroperóxido en la subsiguiente epoxidación. Tal método es proporcionado por el procedimiento de esta invención.

Resumen de la invención.

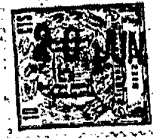
15. De acuerdo con esta invención, se ha descubierto que las citadas ventajas se consiguen incorporando ácido cítrico al hidroperóxido orgánico. El ácido cítrico puede incorporarse sustancialmente en cualquier punto en la secuencia del proceso. Por ejemplo, el ácido cítrico puede añadirse a la alimentación para la autooxidación del hidrocarburo, en la que éste se convierte en el hidroperóxido orgánico.

20. El ácido cítrico puede añadirse también después de la autooxidación, pero antes de cualquier destilación discrecional en la que se separe hidrocarburo sin reaccionar. Además, el ácido cítrico puede añadirse antes ó durante la epoxidación. Como alternativa evidente, el ácido cítrico puede añadirse en varios puntos de la combinación general de operaciones del proceso anteriormente señaladas.

25.

30. El comportamiento del ácido cítrico en este procedimiento, como se expondrá más detalladamente, hace que se inactive el hierro soluble como catalizador de descomposición del hidroperóxido. Esto es tanto más sorprendente cuanto que

378385



- un efecto secundario del ácido cítrico parece ser el causar un incremento en la solubilidad del hierro en el sistema. Por ejemplo, aunque el hierro como tal ó en forma de su óxido es sustancialmente insoluble en hidrocarburos, su solubilidad aumenta al incrementarse la cantidad de materiales oxigenados presentes. Así, un producto de oxidación que contenga aproximadamente un 50 % de hidroperóxido y un 50 % de alcohol, cuando se refluye durante 12 horas en contacto con óxido férrico contiene al cabo de este tiempo hasta 0,5 parte por millón (en adelante abreviado como "ppm") por peso, de hierro soluble. Cuando el experimento se repite en presencia de ácido cítrico así como de óxido férrico, la solubilidad del hierro puede ser tan elevada como de 1,5 ppm ó mayor. Por consiguiente, nominalmente cabría esperar que el ácido cítrico afectase nocivamente a una o más de las operaciones del proceso general, cuando por el contrario lo que se observa precisamente es el efecto opuesto. El rendimiento de la autooxidación se acentúa y el de la epoxidación permanece sustancialmente a los niveles observados, cuando no se hallan presentes hierro ni ácido cítrico algunos.

Descripción detallada de la invención.

- La autooxidación, epoxidación y otras operaciones intermedias discrecionales con las que se relaciona esta invención, se describen, cada una de ellas, en el arte anterior, aunque se explican también más adelante para asegurar una exposición completa.

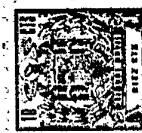
- El ácido cítrico se emplea, de acuerdo con esta invención, para suprimir la descomposición de hidroperóxido catalizada con hierro sin perjudicar la reacción de epoxidación. El ácido cítrico se usa preferiblemente como tal, es



decir no en forma de sus sales, puesto que las sales del ácido cítrico se ha observado que son mucho menos eficaces y, si se usasen tales sales, se requerirían unas cantidades sustancialmente mayores.

5. El ácido cítrico puede añadirse como tal, es decir en forma sólida (anhídrido ó hidratado) ó bien puede añadirse en forma de solución. Para facilitar la manipulación y promover una rápida y uniforme distribución, es normalmente preferible el uso de soluciones. Los disolventes preferidos para el ácido cítrico son uno o más de los materiales propios del sistema en el que ha de usarse la solución. Por ejemplo, en sistemas que emplean hidroperóxidos de t-butilo ó t-amilo, los disolventes seleccionables comprenderían respectivamente t-butanol ó alcohol t-amílico, mientras que en sistemas que emplean hidroperóxido alfa-feniletilo, el disolvente preferido comprendería alfa-feniletanol. Además del alcohol, el disolvente puede contener también el correspondiente hidroperóxido y el correspondiente hidrocarburo. De hecho, un disolvente preferido corresponde en su composición al oxidante que contiene hidroperóxido, preparado por autooxidación que, además del hidroperóxido, contiene hidrocarburo y alcohol, así como pequeñas cantidades de subproductos ácidos. El uso de soluciones acuosas de ácido cítrico es también posible, pero normalmente no es preferido.
- 10.
- 15.
- 20.
25. La cantidad de ácido cítrico empleada de acuerdo con esta invención dependerá normalmente de la cantidad de hierro soluble que cabe esperar en el sistema, lo cual depende a su vez de las formas de hierro a las que el sistema haya sido expuesto ó haya de exponerse. Cuando las únicas formas a exponer son hierro metálico (en forma de acero,
- 30.

378395



- acero inoxidable ó materiales análogos de construcción) ú óxidos de hierro (en forma de óxido, incrustaciones, etc.), la cantidad de hierro soluble será pequeña, del orden de 10 ppm ó menos. Por otra parte, cuando se hallen presentes
5. formas relativamente solubles de hierro (por ejemplo, sales de hierro tales como nitrato de hierro), pueden hallarse presentes unas cantidades notablemente superiores de hierro soluble. En términos generales, el uso de cualquier cantidad de ácido cítrico para suprimir la descomposición de hidróperóxido catalizada con hierro mostrará algún beneficio.
 10. Normalmente, la cantidad de ácido cítrico empleada deberá ser suficiente para suministrar una relación molar entre ácido cítrico y hierro soluble de 0,2:1 aproximadamente, por lo menos. Es deseable emplear una cantidad de ácido cítrico suficiente para suministrar una relación molar entre ácido cítrico y hierro soluble comprendida entre 0,5:1 y 10:1, aproximadamente, y preferiblemente suministrar una relación molar comprendida entre 1:1 y 5:1 aproximadamente. Sin embargo, en la práctica comercial, es con frecuencia difícil predecir la cantidad de hierro soluble que se hallará presente en el sistema y, además, la cantidad de hierro soluble puede estar sujeta a repentinas variaciones impredecibles. Así, a veces puede ser difícil determinar de antemano la cantidad de ácido cítrico a emplear para proporcionar una determinada relación molar. En tales casos, basta generalmente con emplear cantidades de ácido cítrico suficiente para suministrar entre 50 y 3000 ppm aproximadamente, por peso de la corriente total. Sin embargo, prácticamente puede emplearse cualquier cantidad de ácido cítrico, pero debe tenerse en cuenta que excesos muy grandes de dicho ácido pueden
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



378385

tener por resultado un incremento en la velocidad de las corrientes que contienen hidróperóxido que se alcance un punto en el que el propio ácido pudiera actuar como catalizador de descomposición del hidróperóxido. Por esta razón, es generalmente deseable evitar el uso de cantidades de ácido cítrico que excedan del 5 % (en peso) de la corriente total, y que deseablemente no excedan del 3 % (en peso) y preferiblemente no sean superiores al 1 % (en peso) de la corriente total.

5. generalmente deseable evitar el uso de cantidades de ácido cítrico que excedan del 5 % (en peso) de la corriente total, y que deseablemente no excedan del 3 % (en peso) y preferiblemente no sean superiores al 1 % (en peso) de la corriente total.

10. La incorporación del ácido cítrico al hidróperóxido orgánico puede efectuarse de diversas maneras. El ácido cítrico puede mezclarse con la alimentación hidrocarburo para la autooxidación ó inyectarse en el medio de reacción en fase líquida dentro del reactor de autooxidación. Tam-

15. bién puede inyectarse en el efluente (denominado también el "oxidato") de la autooxidación. Análogamente, si se emplea una destilación intermedia entre la autooxidación y la epoxidación, por ejemplo para la separación de hidrocarburos sin reaccionar, el ácido cítrico puede inyectarse en la ali-

20. mentación para la destilación ó, con mayor ventaja, en el reflujo para la columna de destilación. También puede añadirse ácido cítrico en momentos ulteriores del proceso general, por ejemplo a la alimentación de la epoxidación. El ácido cítrico puede añadirse continua ó periódicamente, pues-

25. to que, incluso con una inyección periódica, las cantidades de reactivos y productos dentro del equipo empleado en el proceso serán suficientemente grandes para proporcionar una suficiente reserva de ácido cítrico al objeto de ofrecer la deseada acción protectora para el hidróperóxido.

30. En la autooxidación, se oxida un hidrocarburo



378385

- empleando oxígeno molecular como oxidante, para convertir por lo menos una porción del hidrocarburo en el correspondiente hidroperóxido. Esta autooxidación se efectúa en presencia de un medio de reacción en fase líquida. El oxígeno puede presentar la forma de aire ó bien de una mezcla de oxígeno con un gas inerte (por ejemplo, helio, argon, neón, nitrógeno, etc.), teniendo la mezcla una mayor ó menor proporción de oxígeno que la existente en el aire. La autooxidación se efectúa normalmente de manera no catalítica, aunque pueden añadirse iniciadores (típicamente compuestos peróxidos) para reducir o eliminar el tiempo de inducción de la reacción. Las condiciones de reacción de autooxidación incluyen temperaturas comprendidas en líneas generales entre 40 y 200°C, deseablemente entre 80 y 180°C y preferiblemente entre 90 y 150°C. Las presiones pueden estar comprendidas entre el valor atmosférico y 70,3 kg/cm² (kilos por centímetro cuadrado absolutos) aproximadamente, o más aún. Las presiones de autooxidación preferibles son del orden de 2,1 a 10,5 kg/cm², siendo el único requisito el de que la presión se mantenga a un nivel suficiente para conservar por lo menos una porción del medio de reacción en fase líquida a lo largo de la autooxidación. Esta se continúa ordinariamente hasta que se ha convertido en hidroperóxido del 1 al 70 % y preferiblemente del 10 al 50 % del material de alimentación hidrocarburo.
- Puede suministrarse una amplia variedad de hidrocarburos a la autooxidación y convertirse en ella en hidroperóxido. Las alimentaciones de hidrocarburos preferidas son las de los siguientes tipos, que tienen cuatro o más átomos de carbono por molécula: (a) hidrocarburos alifáti-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- cos que tienen átomos de carbono terciarios, (b) hidrocarburos aralquilos que tienen un átomo de carbono secundario ó terciario en una posición alfa respecto al núcleo arilo, ó (c) hidrocarburos alicíclicos. También es generalmente preferible usar hidrocarburos de los citados tipos que contengan 20 ó menos átomos de carbono por molécula, aunque ello no es esencial. Ilustrativos de los hidrocarburos alifáticos preferidos (mostrándose entre paréntesis los hidroperóxidos selectivamente formados por su autooxidación inmediatamente después del nombre del hidrocarburo), incluyen al
5. isobutano (hidroperóxido t-butílico), 2-metilbutano (hidroperóxido t-amilo), 2-metilpentano (2-metil-2-hidroperoxipentano), 3-metilpentano (3-metil-3-hidroperoxipentano), 2,3-dimetilbutano (2,3-dimetil-2-hidroperoxibutano), 2,3,4-trimetilpentano (4,4-dimetil-2-hidroperoxi-2-metilpentano) y similares. Ilustrativos de hidrocarburos aralquilos preferidos y de los hidroperóxidos formados por su autooxidación, son el etilbenceno (hidroperóxido alfa-feniletilo), cumeno (hidroperóxido alfa, alfa-dimetilbencilo), tetralina (hidroperóxido de tetralina), p-etiltolueno (hidroperóxido de p-metil-etilbenceno), p-isopropiltolueno (hidroperóxido de p-metil-cumeno), los naftahalenos alquil-sustituídos y similares. Hidrocarburos alicíclicos ilustrativos incluyen al ciclohexano y sus derivados alquil-sustituídos, tales como metil y etil ciclohexano, decalina y sus derivados, etc. Hidrocarburos particularmente preferidos son el isobutano, 2-metilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, etilbenceno, cumeno y ciclohexano, debido principalmente a su bajo costo y fácil disponibilidad.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. El medio de reacción en fase líquida en el que

378385



- tiene lugar la reacción de autooxidación puede comprender un disolvente que no sea reactivo bajo las condiciones de reacción empleadas, tales como por ejemplo hidrocarburos aromáticos como el benceno, tolueno, naftaleno y similares, ó bien puede comprender el hidrocarburo objeto de oxidación junto con los productos de reacción primarios de la autooxidación, concretamente el hidroperóxido y el alcohol. El uso de disolventes polares, tales como alcoholes, en los que son solubles los reactivos y productos, es también posible. Cuando se usan disolventes, es preferible emplear los que no interfieren la recuperación del producto. Así, cuando el etilbenceno es el hidrocarburo a oxidar, el alfa-feniletanol es un disolvente preferido, mientras que, cuando el isobutano ó el 2-metilbutano son los hidrocarburos a oxidar, los disolventes preferidos son, respectivamente, el t-butanol y el alcohol t-amílico.
- 5.
- 10.
- 15.

- En la epoxidación, el hidroperóxido formado en la autooxidación se reacciona en fase líquida con un compuesto olefinicamente insaturado, en presencia de un catalizador. El compuesto olefinicamente insaturado se convierte en el correspondiente epóxido y el hidroperóxido se convierte en el correspondiente alcohol. Los catalizadores son uno ó más metales seleccionados entre el grupo consistente en molibdeno, tungsteno, titanio, columbio, tantalio, renio, selenio, cromo, zirconio, telurio, uranio ó vanadio. De éstos, el vanadio, tungsteno, tungsteno, molibdeno, titanio y selenio son las especies preferidas. Los metales catalizadores son preferiblemente suministrados a la reacción en el estado finamente metálico ó en forma de sus compuestos. Los compuestos organometálicos de los citados metales en formas
- 20.
- 25.
- 30.

13 -
378385



- tales como, por ejemplo, naftenatos, estearatos, octanoatos, quelatos, compuestos de asociación y sales enólicas (por ejemplo, como acetozetonatos), así como en forma de compuestos alcoxilos, son útiles. También son útiles las formas inorgánicas, tales como por ejemplo los óxidos (por ejemplo, en el caso del molibdeno, Mo_2O_3 , MoO_2 y MoO_3), ácidos (por ejemplo, ácido molibdico), cloruros, oxiclорuros, fluoruros, bromuros, fosfatos, sulfatos, heteropoliaácidos (por ejemplo, el ácido fosfomolibdico y sales metálicas alcalinas de los mismos) y similares. Deseablemente, serán suficientes cantidades efectivas de estos catalizadores para proporcionar por lo menos 0,00001 moles de metal por mol de hidróperóxido orgánico presente en la reacción. Pueden emplearse cantidades de metal tan grandes como 0,1 moles por mol de hidróperóxido ó aún más.
- 5.
- 10.
- 15.

- Condiciones deseables de reacción de epoxidación incluyen una temperatura de reacción de 0 a 200°C, deseablemente de 90 a 200°C y preferiblemente de 90 a 150°C, aproximadamente. Las presiones de reacción empleadas son suficientes para mantener una fase líquida dentro del reactor de epoxidación. Dependiendo del sistema implicado, las presiones de reacción estarán por consiguiente comprendidas entre el valor atmosférico y unos 63,2 kg/cm² y ordinariamente entre 14,0 y 44,2 kg/cm², aproximadamente. La relación molar entre olefina e hidróperóxido orgánico en la epoxidación está comprendida generalmente entre 1:1 y 20:1, aproximadamente. Los tiempos de reacción empleados son normalmente de 10 minutos a 10 horas aproximadamente.
- 20.
- 25.

- Los materiales olefinicamente insaturados suministrados a la epoxidación incluyen hidrocarburos olefinicos
- 30.

378385



- alifáticos y alicíclicos insustituídos. Los compuestos preferidos son los que tienen de 2 a 30 átomos de carbono aproximadamente, y de modo preferible 3 átomos de carbono por lo menos. Olefinas ilustrativas y preferidas son el propileno,
5. el butileno normal, isobutileno, los pentenos, los metilpentenos, los hexenos normales, los octenos, los dodecenos, ciclohexano, metilciclohexano, butadieno, estireno, metilestireno, viniltolueno, vinilciclohexenos y similares. Pueden usarse olefinas provistas de sustituyentes que incluyan ésteres y éteres. Tales olefinas sustituidas se ilustran por el
10. alcohol alílico, alcohol metilalílico, éter dialílico, metacrilato de metilo, oleato de metilo, metil-vinil-cetona, cloruro de alilo y similares. Olefinas particularmente preferidas son el propileno, n-buteno-1,2-metil-penteno, estireno y
15. butadieno. La reacción de epoxidación se efectúa deseablemente en presencia de un disolvente. Disolventes adecuados son los hidrocarburos alifáticos, nafténicos ó aromáticos ó sus derivados oxigenados. Preferiblemente, el disolvente tiene el mismo esqueleto carbónico que el hidropéroxido usado, al objeto de reducir al mínimo ó evitar los problemas de
20. separación de disolvente durante la recuperación del producto. También pueden emplearse mezclas de disolventes y de hecho se emplean comúnmente. Así, por ejemplo, cuando se usa hidropéroxido etilbencénico, un disolvente particularmente
25. preferido comprendería una mezcla de etilbenceno y alfa-fenil etanol.

Descripción del dibujo.

- El procedimiento y las ventajas de esta invención se explicarán más detalladamente en relación con el dibujo
30. adjunto, que consta de tres figuras.



- La figura 1 es una curva que ilustra las relaciones de selectividad-conversión típicamente observadas en autooxidaciones de hidrocarburos a hidroperóxidos. Ambas curvas de la figura 1 representan estadísticamente datos medios obtenidos sin adoptarse medidas para liberar el sistema de autooxidación usado de contaminación de hierro soluble. Los datos son específicamente representativos de oxidaciones de isobutano a 140°C. La curva señalada por A ilustra esta invención como alimentación a las autooxidaciones, de donde derivaron tales datos, conteniendo, en cada caso, 800 ppm de ácido cítrico. Como contraste, la curva B de la figura 1 ilustra los resultados cuando no se usa ácido cítrico. Las unidades de la ordenada de la figura 1 son moles de hidroperóxido formados por mol de oxígeno consumido, que es indicativo de selectividad (es decir, moles de producto formados por mol de reactivo convertido). Las unidades de la abscisa de la figura 1 son moles de oxígeno consumidos para una cantidad fija de isobutano cargada, que es indicativo de conversión (es decir, moles de reactivo consumido por mol de reactivo suministrado). La mejora obtenida mediante la realización de autooxidación de acuerdo con esta invención queda así claramente ilustrada, puesto que la selectividad a niveles de conversión moderadamente bajos típicos de una operación comercialmente practicable es sustancialmente dos o tres veces más alta que la obtenida en ausencia de ácido cítrico. Al incrementarse la conversión, disminuye la selectividad como era de esperar, pero aún así el uso de ácido cítrico tiene todavía por resultado una selectividad perfeccionada.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La figura 2 es un gráfico que ilustra el efecto de

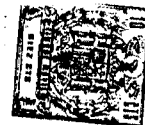
378385



- variar las cantidades de ácido cítrico sobre el ritmo de descomposición de hidroperóxido y es una representación de los resultados del ejemplo III que más adelante se describe. Las unidades de la ordenada representan el ritmo de descom-
5. posición del hidroperóxido en porcentaje por hora, mientras que las unidades de la abscisa son moles de ácido cítrico por mol de hierro soluble. Todos los datos indicados en la figura 2 representan estudios de descomposición de hidroperóxido t-butílico a 90°C y en presencia de 10 ppm de hierro soluble.
- 10.

- La figura 3 es una representación esquemática de una versión preferida de esta invención. A efectos ilustrativos, pero sin pretender ninguna limitación sobre el ámbito de esta invención, el proceso ilustrado se supone realizado de manera continua, aunque esta invención no se limita en tal sentido, siendo fácilmente aplicable a una operación por cargas. Para simplificar la descripción del dibujo, el hidrocarburo suministrado a la autooxidación se supone que es etilbenceno.
- 15.

- Con referencia al dibujo adjunto, se proporciona un reactor de autooxidación 10 provisto de un conducto de entrada 11. La alimentación de hidrocarburo, adecuadamente etilbenceno, se suministra al reactor 10 a través del conducto 11. Esta alimentación de hidrocarburo está constituida por una alimentación fresca suministrada a través del conducto 12 y una corriente de recicló, obtenida de la manera que más adelante se describe, suministrada a través del conducto 13, cuyos dos conductos comunican con el 11. Cuando se desee, puede suministrarse también un disolvente de autooxidación al reactivo de autooxidación 10 a través de adecua-
- 20.
- 25.
- 30.



cuados conductos (no mostrados). Un disolvente de autooxidación preferente para la versión ilustrada en la figura 2, sería el alfa-feniletanol. A través del conducto 14 se suministra al reactor de oxidación 10 un gas que contiene oxígeno, adecuadamente en forma de aire. A través del conducto 15, se purgan del reactor gases inertes y oxígeno sin consumir, para su desecho ó para su recicló. De acuerdo con esta invención, se suministra también ácido cítrico al reactor de autooxidación 10 a través del conducto 16 que comunica directamente con el reactor. Como variante, el ácido cítrico puede añadirse a través de adecuados conductos (no mostrados) que comunican directamente con los conductos 11, 12 ó 13, premezclándose así el ácido cítrico con la alimentación de hidrocarburo. El ácido cítrico puede suministrarse como tal ó bien puede predisolverse, adecuadamente en alfa-deniletanol.

Dentro de la zona de oxidación 10, la alimentación de hidrocarburo, en este caso etilbenceno, se autooxida en parte para formar hidropéroxido alfa-feniletílico (hidropéroxido etilbencénico) y alfa-feniletanol. También se producen pequeñas cantidades de subproductos, tales como ácidos, aldehídos y cetonas. El producto de la autooxidación se retira del reactor 10 a través del conducto 17 y se introduce en la zona de destilación 20. Este efluente, aparte de los subproductos anteriormente descritos, contiene predominantemente etilbenceno, hidropéroxido de etilbenceno y alfa-feniletanol sin reaccionar.

Dentro de la zona de destilación 20, el efluente de la autooxidación se trata para separar parte del etilbenceno sin reaccionar de los productos de oxidación. La zona

378385



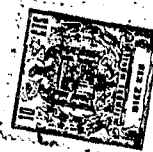
- de destilación 20 es de tipo y diseño convencionales, conteniendo de 3 a 30 pisos teóricos de contracción vapor-liquido y diseñándose para operar con una relación de reflujos (moles de reflujo liquido por mol de producto superior neto)
5. comprendida entre 0,13:1 y 1,0:1 aproximadamente. Las presiones en la columna se mantienen generalmente entre 50 y 400 mm de Hg, aproximadamente. El producto superior, predominantemente etilbenceno sin reaccionar, se retira de la zona de destilación 20 a través del conducto 21 y se condensa
10. en el cambiador de calor 22. El condensado fluye entonces a través del conducto 23 al tambor de reflujo 24. El condensado se retira del tambor de reflujo 24 a través del conducto 25 y se divide en dos porciones. La primera de éstas es el producto superior neto, que pasa a través del conducto 13 a
15. la zona de oxidación 10. El resto se devuelve como reflujo a la zona de destilación 20 a través del conducto 26. La carga de la zona de destilación 20 se retira a través del conducto 27 y se introduce en la zona de epoxidación 30. Además de la adición, ó como variante a tal adición, de ácido
20. cítrico a la autooxidación, puede introducirse dicho ácido a través de conductos adecuados en el reflujo de la zona de destilación 20 ó en la alimentación a esta destilación. Estos puntos de alimentación para el ácido cítrico se indican en la figura 3 mediante los conductos 28 y 29, respectivamente.
25. La adición de ácido cítrico a través del conducto 28 es preferible, puesto que tal adición asegura la presencia de por lo menos algún ácido cítrico en cada placa de la columna de destilación. Naturalmente, la zona de destilación 20 está equipada también con instalaciones para el suministro
30. de calor a la misma, por ejemplo mediante inyección abier-

378385²⁰



ta de vapor de agua ó mediante cambio indirecto de calor (re-bullición), pero estas instalaciones, que son convencionales, no se ilustran.

- El oxidato, ahora concentrado en hidroperóxido
5. mediante separación de una porción del hidrocarburo sin reaccionar, se introduce en la zona de epoxidación 30 a través del conducto 27. También se introduce en dicha zona de epoxidación 30 un compuesto olefinicamente insaturado, típicamente propileno. Este se introduce en dicha zona 30 a
 10. través del conducto 31. El catalizador de epoxidación, adecuadamente molibdeno (por ejemplo, en forma de la sal nafte-nato) se introduce en la zona de epoxidación 30 a través del conducto 32. También puede añadirse al reactor de epoxida-ción 30 disolvente de reacción a través de conductos adecua-
 15. dos, no mostrados. Dentro de la zona de epoxidación 30, el compuesto olefinicamente insaturado y el componente hidrope-róxido del oxidato reaccionan formando un compuesto oxirano (en este caso, óxido de propileno) y el hidroperóxido se convierte en el correspondiente alcohol (en este caso, alfa-
 20. feniletanol). Como la presencia de hierro soluble disminuye el ritmo de la epoxidación y asimismo cataliza una descompo-sición del hidroperóxido indeseada, el ácido cítrico es tam-bién ventajoso para su uso dentro de la zona de epoxidación. Como se ilustra en la figura 3, se halla presente ácido cí-
 25. trico en el oxidato, pero si no se hallase, podría añadirse mediante conductos adecuados (por ejemplo, a través de los conductos 33, 34 ó 35) a la zona de epoxidación. El epoxi-dato, que comprende propileno sin reaccionar, óxido de pro-pileno, alfa-feniletanol y catalizador, así como pequeñas
 30. cantidades de subproductos, se retiran de la zona de epoxa-



dación 30 a través del conducto 36 y se introducen en la zona 40 de recuperación de producto.

Dentro de la zona 40 de recuperación de producto se separan entre sí los diversos componentes del epóxido.

5. Esta zona de recuperación 40 comprende adecuadamente una columna de destilación, ó una serie de ellas, cada una de tipo y diseño convencionales que, por ser conocidos, no se detallan aquí. Los productos obtenidos dentro de esta zona 40 de recuperación de producto son propileno sin reaccionar.
10. (conducto 41) que puede reciclarse a la zona de epoxidación 30 a través de conductos adecuados, no mostrados. El producto óxido de propileno se retira a través del conducto 42 para su ulterior purificación y/o uso. El alfa-feniletanol formado por autooxidación dentro de la zona de oxidación 10
15. y como subproducto de la reacción entre propileno y el hidroperóxido alfa-feniletílico en la zona de epoxidación 30, así como otros subproductos de la reacción, se retiran a través del conducto 43. Una porción de este alfa-feniletanol puede reciclarse a la zona de oxidación 10 para su uso
20. como medio de reacción en fase líquida dentro de aquélla y/o el alfa-feniletanol puede reciclarse a la zona de epoxidación 30 para su uso como disolvente en la misma. Puede usarse una porción de este alcohol reciclado como disolvente para el ácido cítrico. También se retira catalizador de la
25. zona 40 de recuperación de producto a través del conducto 41, pudiendo reciclarse a la zona de epoxidación.

Ejemplos.

- Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar adicionalmente la invención, pero no pretenden limitar el
30. ámbito de la misma. Salvo indicación en contrario, las par-



tes y porcentajes de tales ejemplos se expresan en peso.

EJEMPLO I

- Las siguientes operaciones de autooxidación por cargas ilustran la conversión de isobutano en una mezcla que comprende hidroperóxido t-butílico y t-butanol. Estas operaciones se efectúan en un autoclave de acero inoxidable (tipo 316), usándose el mismo autoclave para todas las operaciones. Este autoclave había sido previamente usado para otras autooxidaciones de hidrocarburos, sin ningún intento de purificación ó inactivación del reactor antes de las operaciones de este ejemplo. Las condiciones de reacción son las siguientes: temperatura = 140°C; presión = 45,7 kg/cm² (kilos por centímetro cuadrado manométricos); duración = 4 horas. La cantidad de iso butano cargada en cada una de las operaciones (300 g) es la misma. Se usa aire, introducido continuamente en los reactores durante el curso de las autooxidaciones, como fuente de oxígeno molecular y el ritmo de flujo de aire se ajusta periódicamente para dar una concentración aproximada de oxígeno en los gases de ventilación del 10 % aproximadamente. Los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla I. Las operaciones indicadas con letras (A-G inclusive) son controles en los que no se emplea ácido cítrico. Las operaciones numeradas (1-9 inclusive) se realizan de acuerdo con esta invención. En las operaciones 1 a 8, la alimentación de isobutano al autoclave contiene 800 ppm (en peso) de ácido cítrico. En la operación 9 la alimentación de isobutano contiene 200 ppm de ácido cítrico.

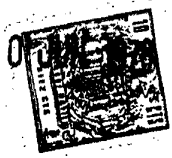
378385



TABLA I

Composición del efluente.

Operación No.	Producción de HPTB (moles)	Contenido de ácido (miliequivalentes/g)	Observaciones	
5.				
A	0,11	0,47	-----	
B	0,18	0,31	-----	
C	0,08	0,38	-----	
10.	Promedio	0,09	0,38	-----
D	0,20	--	Reactor lavado con PP Na antes de la operación	
E	0,08	0,13	Fe ₂ O ₃ presente en el autoclave	
15.	F	0,17	0,27	" " "
G	0,29	0,23	Reactor lavado de nuevo con PPNa.	
20.	Promedio	0,19	0,21	-----
1	0,36	0,08	-----	
2	0,30	0,18	-----	
3	0,33	0,19	-----	
4	0,29	--	-----	
5	0,32	0,11	-----	
25.	Promedio	0,32	0,14	-----
6	0,33	0,07	Polvo de acero inoxidable añadido.	
30.	7	0,32	0,08	Fe ₂ O ₃ añadido al autoclave.
8	0,32	0,17	" " "	



Continuación: TABLA I

Operación No.	Producción de HPTB (moles)	Contenido de ácido (miliequivalentes/g)	Observaciones
5. Promedio	0,32	0,11	-----
9	0,30	0,06	-----

En la tabla I, HPTB es una abreviatura de hidropéroxido t-butílico y PP Na es una abreviatura de pirofosfato sódico, conocido barredor de iones metálicos. Las producciones de hidropéroxido se indican en la columna 2 de la tabla. La formación de ácido en la autooxidación (columna 3 de la tabla I) se expresa en miliequivalentes de ácido por gramo de efluente desbutanizado y es una medida de la cantidad de subproductos formados. Cuanto más elevada sea la formación de ácido, más pobre será la calidad del oxidato producido. Los valores de formación de ácido para las operaciones 1 a 9 están corregidos para compensar aproximadamente 0,05 miliequivalente/g de acidez aportada por el ácido cítrico en las operaciones 1 a 8 y de 0,01 miliequivalente/g en la operación 9.

Los datos indicados en la tabla I ilustran expresivamente las ventajas del uso del procedimiento de esta invención. La media aritmética de producción de hidropéroxido t-butílico en las operaciones A-C es sólo de 0,09 mol aproximadamente. El tratamiento con pirofosfato de la reacción mejora la obtención a un promedio de 0,19 mol aproximadamente, a pesar de la presencia de hierro. Sin embargo, el ácido cítrico mejora la producción a 0,32 mol aproximadamente,

378385



lo que representa una mejora casi doble. Esto ocurre incluso en presencia de acero inoxidable sin inactivar (operación 6) ó en presencia de óxido de hierro, representativo de orín ó incrustaciones dentro de los reactores (operaciones 7 y 8).

5. La presencia de tales materiales no tiene ningún efecto sobre la obtención cuando se usa suficiente ácido cítrico. Obsérvese asimismo la mejora de uniformidad en los resultados cuando se usa ácido cítrico.

EJEMPLO II

10. Para determinar el efecto del ácido cítrico sobre la descomposición del hidroperóxido bajo condiciones análogas a las encontradas en el proceso entre la autooxidación y la epoxidación, se destilan muestras de los oxidatos bajo vacío para la separación de isobutano sin reaccionar. Las muestras desbutanizadas se mantienen luego a 90°C durante 2 horas, al cabo de cuyo tiempo se determina la cantidad de hidroperóxido perdida por descomposición. Luego se añade ácido cítrico sólido en una cantidad suficiente para suministrar 800 ppm en peso a la muestra, a los materiales que no contienen todavía ácido cítrico, y se deja disolver. Luego se mantiene la muestra a 90°C durante 2 horas más y se determina una pérdida adicional de hidroperóxido. Los resultados se indican en la tabla II siguiente.

TABLA II

Operación	Fuente (1)	Descomposición de hidroperóxido, %/hora	
		Antes de la adición de ácido cítrico.	Después de la adición de ácido cítrico
1	B	0,7	nada
2	C	0,8	nada

30.

378385



continuación de: TABLA II

	Operación	Fuente (1)	Descomposición de hidróperóxido, %/hor	
			Antes de la adición de ácido cítrico.	Después de la adición de ácido cítrico.
5.	3	D	2,7	0,8
	4	E	0,6	0,2
	5	F	3,2	nada
	6	6	nada	Ningún uso adicional de ácido cítrico
10.	7	7	nada	" "

(1) Las referencias son a los números de operación del ejemplo I.

15. Queda así claramente demostrado el efecto del ácido cítrico en cuanto a reducir ó incluso eliminar la descomposición del hidróperóxido catalizada con hierro.

EJEMPLO III

20. Como en el ejemplo II empleaba una cantidad constante de ácido cítrico en oxidatos dotados de varios niveles de contaminación de hierro, las operaciones de este ejemplo se realizan con cantidades variables de ácido cítrico, pero con un contenido constante de hierro.

25. A una muestra de un oxidato desbutanizado que contenía un 53 % en peso de hidróperóxido t-butílico y aproximadamente un 47 % en peso de t-butanol (hallándose también presentes pequeñas cantidades de subproductos de oxidación), se añade una cantidad suficiente de una sal de hierro soluble para proporcionar 10 ppm de hierro en la solución. Luego se añaden cantidades variables de ácido cítrico a porciones de

30.

378385



este oxidato. Las muestras se mantienen a 90°C y se mide la concentración de hidroperóxido, a partir de la cual se calcula el nivel de pérdida de hidroperóxido. Los resultados se indican en la siguiente tabla III y se muestran gráficamente en la adjunta figura 2.

5.

TABLA III

Operación	Cantidad de ácido cítrico, ppm.	Moles de ácido cítrico/mol de Fe en solución	Ritmo de descomposición del hidroperóxido, %/hora.
1	0	0	32,6
2	38	1	17,7
3	75	2	5,5
4	150	4	3,0

10.

15.

EJEMPLO IV

Se demuestra el efecto del ácido cítrico sobre la epoxidación mediante lo siguiente: Se reacciona propileno con oxidatos que contienen hidroperóxido t-butílico y t-butanol en presencia de un catalizador de molibdeno. Los oxidatos se preparan de manera similar a la indicada anteriormente en el ejemplo I y presentan la composición más adelante indicada. El catalizador de molibdeno se prepara refluendo una porción del oxidato, un exceso de polvo de molibdeno finamente dividido y propilén glicol, durante unas 4 horas, a presión atmosférica. La suspensión resultante se filtra y el filtrado, que contiene 3600 ppm de molibdeno en solución, se usa como catalizador. Todas las operaciones de este ejemplo se realizan a 132°C durante 1 hora, a presión autógena, empleando una carga que contiene propileno e hidroperóxido t-butílico en una relación molar

20.

25.

30.



- de 4:1. La carga de oxidato contiene aproximadamente un 38 % en peso de hidróperóxido. La carga aplicada a las operaciones numeradas contiene también 1600 ppm de ácido cítrico. En el control no se usa ningún ácido cítrico. Los resultados se indican en la siguiente tabla IV. Las conversiones y selectividades señaladas en la tabla están basadas en el hidróperóxido.

TABLA IV

10.	<u>Operación nº</u>	<u>Conversión a óxido propilénico.</u>	<u>Selectividad a óxido propilénico.</u>
	1	96,7 %	90,3 %
	2	98,1 %	84,5 %
	control	98,3 %	77,8 %

15. Los anteriores datos ilustran que la presencia de ácido cítrico no ejerce, por lo menos, ningún efecto adverso sobre la epoxidación y, de hecho, puede ser incluso beneficiosa.

EJEMPLO V.

20. Se repite el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de que, en lugar de isobutano, se cargan los siguientes hidrocarburos en las autooxidaciones:

- 25.
- a) 2-metilbutano
 - b) 2-metilpentano
 - c) 3-metilpentano
 - d) 2-3-dimetilbutano
 - e) 2,2,4-trimetil-pentano (isooctano)
 - f) etilbenceno
 - g) cumeno
- 30.
- h) tetralina

378385

20 JUN. 1970



- 5.
- i) p-etiltolueno
 - j) p-isopropiltolueno
 - k) 2-etil-naftaleno
 - l) ciclohexano
 - m) etil-ciclohexano
 - n) decalina

En cada caso, las mejoras observadas por el uso de ácido cítrico son sustancialmente similares a las indicadas en el ejemplo I.

10. EJEMPLO VI

Se miden los ritmos de descomposición del hidropéroxido para cada uno de los oxidatos preparados en el ejemplo IV, usando el procedimiento señalado en el Ejemplo II. En cada caso, las reducciones en el ritmo de descomposición del hidropéroxido son sustancialmente similares a las de las operaciones del ejemplo II, cuando se emplea ácido cítrico.

15. EJEMPLO VII

Se repite el procedimiento del ejemplo III, con la excepción de que, en lugar de catalizador de molibdeno, se emplean los siguientes catalizadores. En cada caso, éstos se emplean en forma de sus sales naftenatos: tungsteno, titanio, tantalio, selenio, columbio y renio. En cada caso, no se observa sustancialmente ningún efecto adverso sobre la epoxidación, debido a la presencia del ácido cítrico.

20. EJEMPLO VIII

Se repite el procedimiento del ejemplo III para la epoxidación de propileno, empleando los oxidatos del ejemplo IV. En cada caso, se obtienen sustancialmente resultados similares.

25.

30.

EJEMPLO IX

Se repite el procedimiento del ejemplo IV para la epoxidación de las siguientes olefinas, empleando un oxidato que comprende hidroperóxido t-amilo, cuyo oxidato se prepara de acuerdo con el procedimiento del ejemplo I, en presencia de 800 ppm de ácido cítrico.

- 5.
- a) propileno
 - b) n-butano-1
 - c) n-butano-2
- 10.
- d) 2-metilbutano-1
 - e) 2-metilbutano-2
 - f) butadieno
 - g) estireno
 - h) ciclohexano

15. En cada caso, no se observa ningún efecto adverso sobre la epoxidación, debido a la presencia de ácido cítrico en la misma.

EJEMPLO X

20. Se repite el procedimiento del ejemplo I, empleando varias cantidades de ácido cítrico, como sigue:

- a) 50 ppm
 - b) 100 ppm
 - c) 500 ppm
 - d) 2000 ppm
25. e) 10000 ppm

En cada caso, a excepción del grado de acidez en el oxidato debido a la variable cantidad de ácido cítrico usada, los resultados obtenidos son sustancialmente similares a los conseguidos en el ejemplo I.

378385



EJEMPLO XI

Se ensayan los oxidatos del ejemplo IX para determinar el ritmo de descomposición de hidroperóxido, empleando el procedimiento del ejemplo II. En cada caso, se obtienen resultados sustancialmente similares.

5.

Lo que antecede describe los métodos de esta invención, mediante los cuales se obtienen las ventajas de la misma. Se comprenderá que pueden efectuarse variaciones y modificaciones en los mismos por los expertos en el arte, sin apartarse del espíritu de esta invención. En consecuencia, se pretende que todo lo indicado en la anterior descripción se interprete como ilustrativo y no en un sentido limitativo.

10.

N O T A

15.

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 se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 9 de abril de 1969, bajo el número Ser. No. 814.693, 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.

25.

20 años en España, sobre: Procedimiento para la obtención de compuestos oxiranos; caracterizándose en lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de compuestos oxiranos caracterizado porque comprende las operaciones de:

30.



- (a) oxidación con oxígeno molecular de un hidrocarburo en presencia de un medio de reacción en fase líquida para producir un hidropéroxido orgánico correspondiente en cuanto a su estructura carbónica al material inicial hidrocarburo; y
- 5.
- (b) reacción de hidropéroxido orgánico así producido con un compuesto olefinicamente insaturado en fase líquida, en presencia de un catalizador de epoxidación, tal como un catalizador de molibdeno, tungsteno, titanio, vanadio ó selenio, incorporándose sobre ácido cítrico en el hidropéroxido orgánico, reduciéndose así al mínimo la descomposición del hidropéroxido catalizada con hierro, sin perjudicar la reacción entre el hidropéroxido y el compuesto olefinicamente insaturado.
- 10.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo tiene por lo menos 4 átomos de carbono por molécula y se selecciona del grupo consistente en hidrocarburo alifáticos que tienen átomos de carbono terciarias, aralquillos que tienen un átomo de carbono secundario ó terciario en posición alfa respecto al núcleo arilo, y alicíclicos.
- 15.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto olefinicamente insaturado se selecciona entre el grupo consistente en propileno, n-butileno, isobutileno, metil pentenos, butadieno y estireno.
- 20.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el hidrocarburo se selecciona entre el grupo consistente en isobutano, 2-metilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, etilbenceno, cumeno y ciclohexano.
- 25.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
- 30.

378385



racterizado porque la relación molar entre ácido cítrico y hierro soluble es por lo menos de 0,2:1 aproximadamente.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido cítrico se encuentra presente como componente del medio de reacción en fase líquida empleado en la oxidación con oxígeno molecular.

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende la operación adicional de destilar hidrocarburo sin reaccionar del producto de la oxidación con oxígeno molecular.

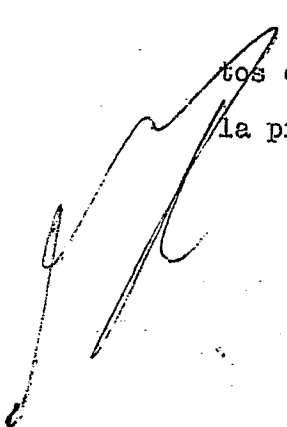
8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se añade ácido cítrico al producto de la oxidación con oxígeno molecular subsiguientemente a la oxidación, pero antes de la destilación.

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto oxirano es óxido de propileno, el hidrocarburo es isobutano, el hidroperóxido orgánico es hidroperóxido de t-butilo y el compuesto olefinicamente insaturado es propileno.

20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo es isopentano y el hidroperóxido orgánico es hidroperóxido de t-amilo.

25. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo es etilbenceno y el hidroperóxido orgánico es hidroperóxido alfa-feniletílico.

12.- Procedimiento para la obtención de compuestos oxiranos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.



378385 20 JUN 1970



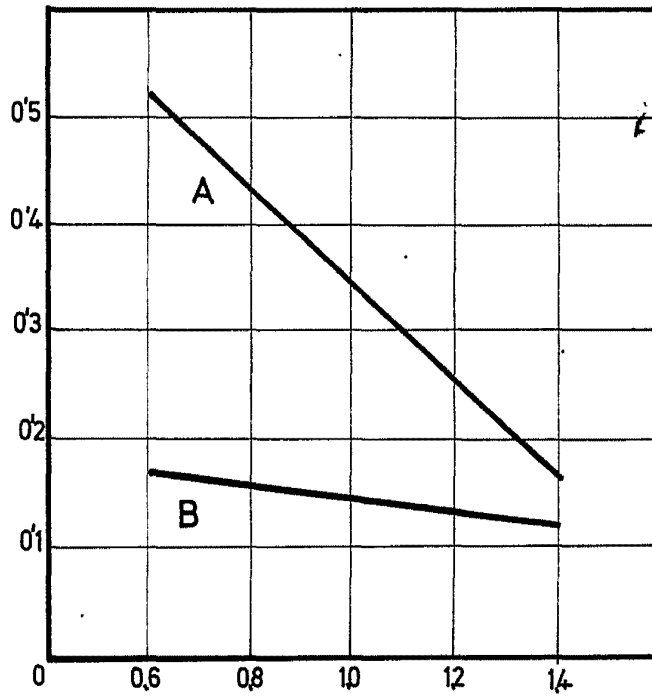
Este memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

20 JUN 1970

HALCON INTERNATIONAL INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
a. n. Firmador F. Hernández Rute



ESCALA VARIABLE

FIG. 1

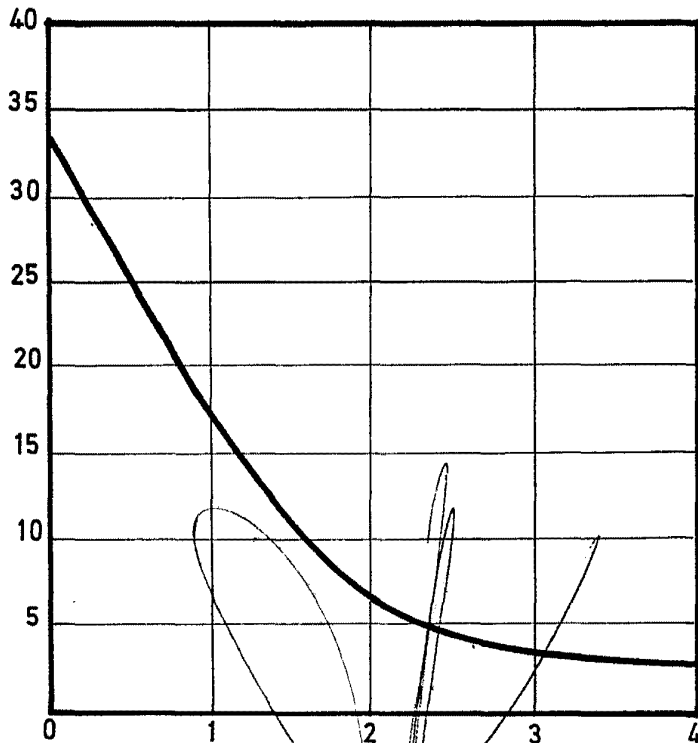
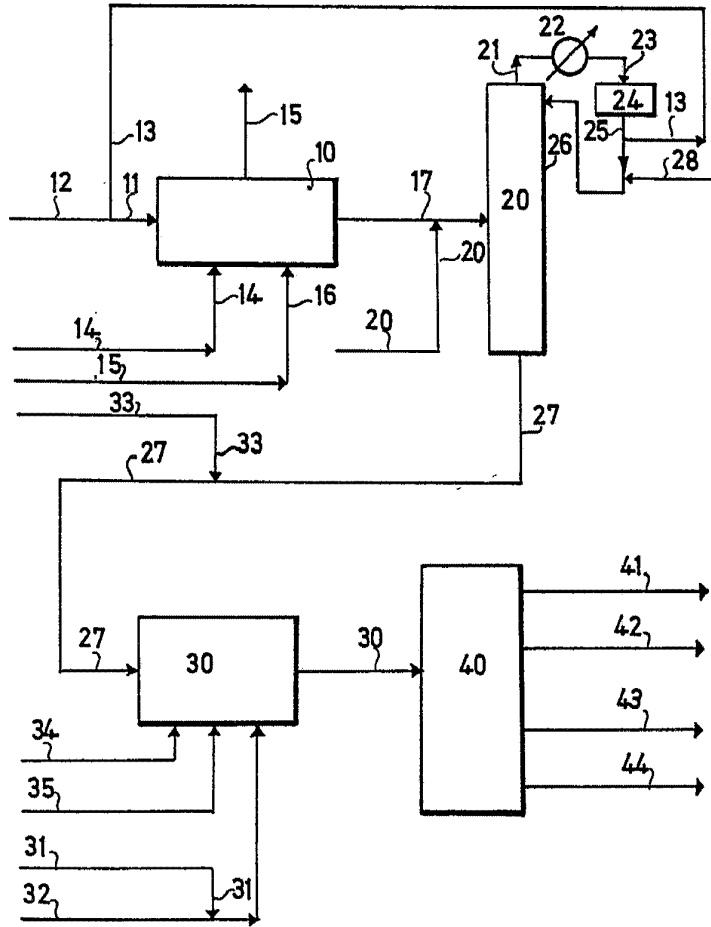


FIG. 2

Madrid 20 JUN 1970

I. GOMEZ ACEBO Y MODEY
s. o. Firmador: E. Hernández Rube

378385



ESCALA
VARIABLE

FIG. 3

Madrid 20 JUN. 1970

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
* d. Firmados: F. Hernández Ruiz