

PATENTE DE INVENCION **08055**

Case No.9030-1.



Int. Cl. *C07D*

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA EPOXIDACION DE COMPUESTOS
OLEFINICOS.

=====

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

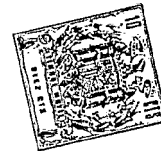
=====

COMPENDIO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con la epoxi-
dación catalítica de materiales olefínicos empleando agen-
tes epoxidantes de hidroperóxidos orgánicos y, en particu-
5. lar, se relaciona con un nuevo procedimiento para la recu-

408055

- 2 -

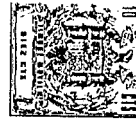


peración y reciclado del catalizador de epoxidación.

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

5. Un desarrollo muy reciente de enorme significado ha sido el descubrimiento de la reacción catalítica entre un hidroperóxido orgánico y un material olefinicamente insaturado, mediante la cual el material olefínico se convierte, con un grado de selectividad muy elevado, al correspondiente compuesto de oxirano. Las patentes USA básicas dirigidas a esta tecnología son la 3.351.635 y la 3.350.422.
10. Como se describe en dichas patentes, pueden prepararse catalizadores adecuados de diversos modos. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar metal finamente dividido con una solución de hidroperóxido al objeto de producir una forma soluble del metal la cual se emplea entonces convenientemente en la reacción. Alternativamente, el catalizador puede añadirse directamente al sistema de reacción.
15. Independientemente del método de añadir originalmente el catalizador, es desde luego deseable desde un punto de vista económico que el catalizador pueda ser recuperado y reciclado. Después de la separación de los productos valiosos de la reacción, permanece una corriente orgánica pesada que contiene practicamente la totalidad del catalizador. Esta corriente puede reciclarse directamente a la epoxidación pero en una operación cíclica continua las impurezas asociadas con la corriente se depositan e interfieren con la reacción de epoxidación deseada. Naturalmente, es posible disponer de una corriente de purga en cantidad suficiente para mantener las impurezas en un bajo nivel, pero necesariamente la corriente de purga es de un tamaño claramente grande con lo cual se produce un desperdicio del contenido en catalizador y también
- 20.
- 25.
- 30.

408055

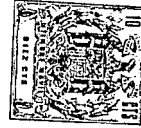


un problema de contaminación, en lo que se refiere a la distribución del mismo.

RESUMEN DE LA INVENCION

- 5. De acuerdo con la presente invención, en el proceso que implica la reacción de un hidroperóxido orgánico, tal como hidroperóxido de terc-butilo con una olefina tal como propileno, con el fin de producir el correspondiente compuesto de oxirano, y en el cual la reacción se efectúa en presencia de un catalizador de molibdeno, vanadio, tungsteno o titanio,
- 10. se ha descubierto un método mediante el cual el catalizador puede recuperarse y reciclarse de forma conveniente y fácil. De acuerdo con la invención, las ventajas de un reciclo prácticamente completo del contenido en catalizador sin que se formen o depositen impurezas en la zona de epoxidación, pueden
- 15. conseguirse a la vez que se recuperan los productos valiosos y utilizarse, por ejemplo, como combustible, al mismo tiempo que, y como otra ventaja, los problemas de polución son resueltos.
- 20. Generalmente, en un proceso que comprende la producción de óxido de propileno mediante la reacción catalítica de hidroperóxido, tal como hidroperóxido de terc-butilo, y propileno, la mezcla de reacción se somete a una serie de etapas de fraccionamiento mediante las cuales se separan consecutivamente, como destilado, propileno sin reaccionar, producto de óxido de propileno y producto de alcohol terc-butílico. A partir del último fraccionamiento se obtiene una corriente de cola, de líquido orgánico pesado, en la cual está contenido esencialmente la totalidad del catalizador de molibdeno, tungsteno, vanadio o titanio que ha sido utilizado
- 25. en la epoxidación.
- 30.

400655



De acuerdo con la presente invención, esta corriente orgánica pesada es la que se somete a un tratamiento de evaporación en película con el fin de recuperar los componentes volátiles contenidos en la misma y con el fin también de concentrar el catalizador de epoxidación en una forma que sea adecuada para su reutilización en las ulteriores epoxidaciones con un mínimo de tratamiento adicional.

5.

Como resultado de la etapa de evaporación en película, se separan de la corriente orgánica pesada los componentes volátiles y destilables los cuales son los materiales muy similares que tienden a interferir con las reacciones de epoxidación ulteriores. Los materiales volátiles que se separan de este modo incluyen diversos ácidos y ésteres así como productos de condensación oxigenados que se forman predominantemente durante la epoxidación. Una clara ventaja de la invención consiste en que mediante el empleo del evaporador en película descendente estos materiales volatilizados se obtienen esencialmente libres de residuos metálicos y, de este modo, pueden emplearse directamente en hornos con el fin de utilizar su valor inherente como combustible. Podría indicarse que los esfuerzos de la técnica anterior para utilizar el valor combustible de la fracción pesada total que contiene residuos catalíticos de la epoxidación, se tradujeron en el ensuciamiento de la instalación del horno por la deposición de metal sobre las superficies del mismo.

10.

15.

20.

25.

En función del grado en el cual se volatilizan los contenidos en residuos catalíticos pesados que contienen la corriente orgánica, el residuo resultante será obtenido bien como un líquido o bien como un sólido de libre fluencia, finamente dividido. En el caso en el cual el residuo catalíti-

30.



5. co se obtenga en forma de un líquido, éste puede incorporarse convenientemente en una corriente líquida de proceso, por ejemplo, una porción de la corriente de reactante de hidropéroxido o en otro líquido tal como el alcohol que corresponde al hidropéroxido empleado, y reutilizarse en el proceso de epoxidación. Cuando se obtiene un residuo sólido catalítico, pueden emplearse los procedimientos descritos en las patentes USA 3.507.809 ó 3.434.975 para redissolver el catalizador al objeto de volverlo a utilizar.
10. DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION
15. Con el fin de describir de una forma más clara la práctica de esta invención, se proporciona la siguiente descripción la cual es específica a la preparación de óxido de propileno mediante la reacción, catalizada con molibdeno, de hidropéroxido de terc-butilo y propileno. Debe entenderse que la invención no se limita a este sistema sino que en general tiene aplicabilidad a la epoxidación con hidropéroxidos de materiales olefínicos, catalizada con molibdeno, tungsteno, titanio o vanadio. En particular, se intenta que el proceso
20. de la presente invención sea aplicable a la totalidad de materiales olefínicos e hidropéroxidos, utilizados como reactantes, indicados en las patentes USA antes citadas Nos. 3.351.635 y 3.350.422.
25. En lo que respecta a la temperatura apropiada y condiciones de presión de la reacción de epoxidación, proporciones de reactantes, tiempo de reacción y similares, se hace referencia a dichas patentes USA 3.351.635 y 3.350.422. En general, se pone en contacto el propileno, en un exceso sustancial con respecto a la cantidad estequiométrica requerida para la reacción, en fase líquida, con hidropéroxido de
- 30.

408055



- terc-butilo, en presencia del catalizador de molibdeno. La reacción se lleva a cabo preferiblemente de forma continua aunque pueden utilizarse las técnicas discontinuas. El efluente de la reacción de epoxidación contiene predominantemente
5. producto de óxido de propileno, alcohol terc-butílico tanto el formado a partir del reactivo de hidroperóxido de terc-butilo como también el introducido en la zona de epoxidación convencionalmente en mezcla con el hidroperóxido, propileno sin reaccionar, catalizador de molibdeno y menores cantidades
10. de impurezas que incluyen ácido fórmico, ácido acético, propilenglicol, dipropilenglicol, agua y glicoléteres tales como mono-terc-butil-éter de propilenglicol.

- La mezcla efluente que contiene el producto se somete a una serie de destilaciones fraccionadas mediante las
15. cuales se separan consecutivamente el propileno sin reaccionar, el óxido de propileno producto y el alcohol terc-butílico producto. Es conveniente, en la última de las destilaciones, llevar a cabo el fraccionamiento de modo que la corriente líquida de cola contenga cantidades sustanciales del alcohol terc-butílico con el fin de llevar a cabo una separación mediante la
20. cual no se separe practicamente ninguna de las impurezas de tipo ácido orgánico de bajo punto de ebullición, por cabeza, con el alcohol terc-butílico.

- Los procedimientos para llevar a cabo las anteriores separaciones destilativas son bien conocidos y en esta invención se efectúan de acuerdo con los procedimientos conocidos y directos. Véase, por ejemplo, la Patente USA No. 3.449.219
25. y la Patente británica No. 1.143.333.

- La corriente de cola, de líquido pesado, procedente
30. de la última de las destilaciones anteriormente mencionadas,



- comprende la fracción orgánica pesada que es tratada de acuerdo con la presente invención. Normalmente, esta corriente contiene hasta un 10 % en peso aproximadamente de alcohol terci-butílico, si bien para los fines de esta invención el contenido en alcohol terci-butílico no constituye un factor crítico y puede variar ampliamente desde prácticamente 0 % a 40 ó 50 % en peso. En dicha fracción pesada se encuentran también ácido fórmico, ácido acético, propilenglicol, dipropilenglicol, éteres glicólicos y agua, los cuales son impurezas formadas en muy pequeña cantidad pero aún significativa, normalmente durante la epoxidación. Desde luego, la fracción pesada contiene también el catalizador de epoxidación de molibdeno en forma de un compuesto orgánico que es soluble en dicha fracción líquida.
5. Como anteriormente se ha descrito, esta fracción pesada no puede reciclarse directamente a la zona de epoxidación a la vista del hecho de que las impurezas contenidas en la misma y más especialmente las impurezas de ácido fórmico y ácido acético, interfieren con la reacción de epoxidación. El efecto perjudicial de estos ácidos es particularmente pronunciado en un sistema continuo debido al aumento de la concentración de estos materiales cuando se utiliza un reciclado directo. Esta corriente pesada no puede quemarse directamente con el fin de utilizar el contenido térmico de la misma puesto que en dicha operación el molibdeno se convierte a trióxido de molibdeno el cual sedimenta sobre las superficies del horno interfiriendo con la operación del horno e interrumpiendo finalmente dicha operación.
10. De acuerdo con la presente invención, esta fracción pesada se somete al tratamiento de evaporación en película des
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



408055

5. cendente con el fin de separar los materiales volátiles de la fracción, incluyendo dichos materiales volátiles la mayor parte de los compuestos acídicos que son perjudiciales para la epoxidación. No pueden utilizarse los procesos acostumbrados y regulares para llevar a cabo una resolución de esta fracción pesada, en vista de la tendencia del residuo que contiene molibdeno hacia la formación de una torta, revistiendo y bloqueando los aparatos convencionales.
10. Como una parte de la invención, pueden realizarse convenientemente por lo menos dos procedimientos generales. En una versión, la destilación en película descendente puede llevarse a cabo hasta un grado tal que el 60-85 % en peso aproximadamente de la fracción líquida original se evapore, saliendo por cabeza, y dejando un residuo que contiene molibdeno, líquido, el cual puede emplearse entonces directamente en las epoxidaciones ulteriores después de mezclarlo apropiadamente con otras corrientes líquidas. Esto constituye un procedimiento particularmente preferido puesto que el residuo líquido obtenido, como antes se ha indicado, puede incorporarse fácilmente en una corriente o compuesto orgánico del proceso y volverse a utilizar. La evaporación en película descendente se realiza preferiblemente en un evaporador de paletas, rígidas, de ajuste constante, si bien pueden emplearse otros aparatos de tipo conocido.
15. Alternativamente, en una segunda versión, la evaporación en película descendente se efectúa hasta el grado en el cual el 85-97 % en peso de la fracción líquida sale por cabeza dejando un residuo que contiene molibdeno sólido finamente dividido a partir del cual puede extractarse convenientemente el molibdeno y volverse a utilizar en la epoxi-
- 20.
- 25.
- 30.



dación. En esta versión, la evaporación puede efectuarse en una sola etapa, por ejemplo, en un evaporador de paletas oscilantes. Sin embargo, es preferible, por razones económicas, realizar la evaporación a un residuo sólido en dos etapas, siendo la primera de ellas la evaporación a un líquido concentrado en un evaporador de paletas rígidas como anteriormente se ha descrito, y siendo la segunda etapa la evaporación a un sólido en el evaporador de paletas oscilantes.

5.

En cualquiera de las dos versiones anteriores, los materiales volátiles recuperados por cabeza están esencialmente libres de catalizador de epoxidación y pueden elaborarse para la recuperación de los diversos componentes individuales o alternativamente pueden quemarse sin tratamiento adicional como combustible limpio para el horno, mediante lo cual el valor térmico se recupera de una forma eficaz y económica.

10.

15.

Con respecto a la evaporación en película delgada, es ventajosa cualquiera de las dos versiones de la invención en una primera evaporación para llevar a cabo la evaporación mediante calentamiento rápido de la fracción pesada a una temperatura de cola del orden de 190,5-232°C aproximadamente, a la presión atmosférica esencialmente en un evaporador de película agitado que utiliza un rotor rígido con un ajuste de pared constante. La evaporación se continúa hasta que el 80-85 % en peso aproximadamente del líquido cargado se separa como vapor de cabeza del residuo líquido que contiene catalizador.

20.

25.

En una versión preferida de la invención, una porción del líquido pesado que contiene catalizador procedente de la evaporación en película descendente, se recicla a la

30.

408055



5. epoxidación con otra porción que se purga del sistema con el fin de evitar la acumulación de materiales resinosos asociados con el catalizador. En esta versión, es conveniente mezclar el líquido pesado que contiene molibdeno con una corriente que contiene terc-butanol al objeto de incrementar la fluidez del líquido y hacerlo más fácil de manejar durante la operación de reciclo. Sin embargo, esta dilución no es estrictamente necesaria para llevar a cabo con éxito la práctica de la invención, ya que el líquido pesado procedente de la evaporación misma puede reciclarse con éxito directamente a la epoxidación en la que el contenido en molibdeno funciona muy eficazmente para catalizar otra reacción de epoxidación ulterior.

15. En una segunda versión preferida de la invención, la fracción líquida pesada que contiene molibdeno, procedente de la evaporación anterior, se concentra adicionalmente en un evaporador de película agitado que incorpora también medios de rastrilleado tales como una serie de paletas oscilantes que rastrillean la pared calentada por la cual fluye descendentemente por gravedad el residuo concentrado. En este segundo aparato de evaporación, el material se calienta a una temperatura de cola de 288-343°C a la presión atmosférica aproximadamente, y la evaporación se continúa hasta que un total de 85 a 97 % de la carga líquida original al primer evaporador ha sido volatilizada y separada del residuo que contiene molibdeno. Durante esta evaporación, los residuos que contienen molibdeno se concentran sucesivamente hasta que desaparece la fluidez y permanece el residuo sólido. Los medios de rastrilleado eliminan continuamente el residuo sólido de las paredes del evaporador como un polvo fino el cual cae al fondo
- 20.
- 25.
- 30.



y se recoge para su uso futuro. El polvo de libre fluencia contienen sustancialmente todo el molibdeno original de la alimentación al evaporador como un sólido que tiene ilustrativamente de 15 a 20 % en peso, aproximadamente, de molibdeno.

5. Debe observarse que en cada una de las etapas de evaporación, la evaporación debe efectuarse en una instalación de acero inoxidable o de otro material resistente a la corrosión y que la evaporación debe realizarse preferiblemente en ausencia de oxígeno o de otros agentes oxidantes. La presencia
10. de oxígeno tiende a convertir el molibdeno contenido de un compuesto de tipo orgánico soluble a trióxido de molibdeno el cual es considerablemente más difícil de redissolver y utilizar en las ulteriores epoxidaciones.
15. El polvo que contiene molibdeno, procedente de la segunda evaporación, se mezcla convenientemente en un líquido orgánico que contiene también alcohol terc-butílico e hidropéroxido terciario, así como monopropilenglicol, y la mezcla resultante se calienta durante un tiempo suficiente para disolver la mayor parte y con preferencia la totalidad del molibdeno contenido del polvo sólido. La solución resultante se
20. filtra con el fin de separar los sólidos no disueltos los cuales se encuentran predominantemente en forma de carbono elemental el cual puede distribuirse sin que por ello se creen problemas de contaminación, y el filtrado líquido es eminentemente
25. adecuado para reciclarlo a la epoxidación en la cual el molibdeno contenido es muy satisfactorio como catalizador para otra formación de óxido de propileno.

30. Pueden llevarse a cabo otras desviaciones evidentes de las enseñanzas específicas anteriormente indicadas. Las temperaturas y presiones empleadas en cada una de las etapas

408055

- 12 -



del evaporador de película descendente, pueden variar ampliamente, siendo lo más importante el grado en el cual se lleva a cabo la evaporación. Similarmente, y en lo que se refiere al aparato de evaporación, pueden emplearse los aparatos de evaporación de película descendente conocidos y convencionales y, en el caso del procedimiento en dos etapas, se utilizan aparatos conocidos con medios de rastrilleado.

Con el fin de ilustrar la práctica de la invención, se proporcionan los siguientes ejemplos, en los cuales el ejemplo 1 es un ejemplo comparativo en el cual se emplea inicialmente un polvo metálico de molibdeno fresco, el ejemplo 2 ilustra la primera versión descrita de la invención en la cual el residuo que contiene molibdeno se concentra en una etapa a un líquido que contiene molibdeno que se recicla al proceso, y el ejemplo 3 ilustra la concentración en dos etapas y el reciclaje de los sólidos que contienen molibdeno.

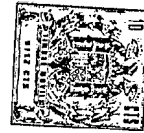
EJEMPLO 1

Se mezclan, en un recipiente calentado y agitado, 130 g de alcohol terc-butílico, 6 g de propilenglicol y 1 g de polvo de metal de molibdeno finamente dividido. Se añaden 9 g de hidroperóxido de terc-butilo, contenido como una solución al 42 % en peso en alcohol terc-butílico, y la mezcla se calienta a reflujo, a una atmósfera, durante dos horas y media, para producir una solución catalítica que contiene molibdeno.

Esta solución resultante se emplea como alimentación catalítica para la epoxidación de propileno como más adelante se describe.

EJEMPLO 2

La fracción líquida pesada que contiene molibdeno,



- que permanece después de la recuperación de óxido de propileno del efluente de epoxidación, como se describe en el ejemplo 4, (conteniendo alcohol terc-butílico, ácido fórmico, ácido acético, propilenglicol, materiales pesados tales como éter de propilenglicol, y agua) se evapora en un evaporador de película descendente, a una temperatura de ebullición de 204,5°C, hasta que se evapora por cabeza un 80 % en peso de la carga.
5. Una porción del producto de cola líquido que contiene molibdeno, procedente de la evaporación, se diluye después de calentarse a 37,6°C con cinco veces su peso de alcohol terc-butílico, para facilitar el manejo, y se utiliza entonces como catalizador en una epoxidación como más adelante se describe.
10. EJEMPLO 3
15. Una porción del producto de cola líquido que contiene molibdeno, procedente de la evaporación del ejemplo 2, se concentra adicionalmente en un evaporador de película agitado que tiene una serie de rastrillos de paletas oscilantes, a una temperatura de ebullición de 315,5°C, hasta que se evapora un 15 % más basado en el peso total del líquido pesado original.
20. Esto hace un total del 95 % de la carga original al primer evaporador que se separa en las etapas de evaporación primera y segunda. El residuo es un polvo finamente dividido que contiene molibdeno comprendiendo aproximadamente 15 % en peso de molibdeno. Este polvo se mezcla, por parte en peso de molibdeno contenido, con 80 partes de alcohol terc-butílico, 18 partes de hidróperóxido de terc-butilo contenido como una solución al 42 % en peso en alcohol terc-butílico, y 9 partes de propilenglicol. La mezcla se calienta a su punto de ebullición y se refluye a presión atmosférica durante 1 hora, en cu-
- 25.
- 30.

408055



5. yo tiempo se añaden 18 partes más de hidroperóxido de tero-butilo como una solución al 42 % en peso en alcohol terc-butílico. La mezcla resultante se refluye durante 4 horas más, se enfría y se filtra y la porción líquida se emplea como catalizador en una epoxidación, como más adelante se describe.

10. Las epoxidaciones fueron realizadas empleando cada una de las soluciones catalíticas de los ejemplos 1, 2 y 3. En cada caso, la solución de molibdeno se carga en un recipiente de reacción que contiene hidroperóxido de tero-butilo en mezcla con alcohol terc-butílico, empleándose suficiente solución que contiene catalizador para proporcionar una concentración de 100 ppm de molibdeno en el líquido de reacción.

15. El propileno se presuriza en el recipiente de reacción el cual se mantiene a 132°C durante 1 hora. Al término de la reacción, se analiza la mezcla de reacción para determinar la conversión del hidroperóxido contenido, la selectividad de formación de óxido de propileno y la elevada formación en el calderín, basado en el hidroperóxido convertido. En cada caso, los reactantes y condiciones de reacción son idénticos a excepción de la derivación de la corriente que contiene catalizador de molibdeno. La siguiente Tabla describe los resultados obtenidos:

	<u>Fuente metálica</u>	<u>% de hidroperácido convertido</u>	<u>Selectividad molar de óxido de propileno a partir de TBHP (0)</u>	<u>Selectividad en peso de compuestos de alto punto de ebullición a partir de TBHP (1)</u>
Ejemplo 1	Metal virgen	99,81	86,49	10,1
Ejemplo 2	Líquido de recicló	99,69	87,86	8,3
Ejemplo 3	Pelvo de recicló	99,43	89,67	4,8

(1) Hidroperóxido de tero-butilo.

EJEMPLO 4

Este ejemplo se presenta para ilustrar un proceso continuo preferido que utiliza la presente invención, expresándose todas las partes y porcentajes en peso a menos que se especifique lo contrario.

5.

Se epóxida propileno con hidroperóxido de terc-butilo en presencia de un catalizador de molibdeno, de forma continua. A la zona de epoxidación se añaden 100 partes por hora, molar, de propileno, 7 partes por hora, molar, de hidroperóxido de terc-butilo como una solución a 40 moles por ciento en butano terciario y suficiente catalizador, como más adelante se describe, para preparar 100 ppm (en peso) de molibdeno en el efluente líquido del reactor. El catalizador está compuesto por 50 % de catalizador fresco preparado mediante adición de molibdeno en polvo a hidroperóxido de terc-butilo y alcohol terc-butílico como se describe en el ejemplo 1 y 50 % de molibdeno de reciclaje preparado como más adelante se describe. La zona de reacción de epoxidación se mantiene a una temperatura de 125°C y presión autógena, en este caso 50,4 kg/cm² absolutos, siendo el tiempo de residencia en la misma de 20 minutos. La conversión de hidroperóxido de terc-butilo es del 80 % y la selectividad a óxido de propileno del 91 %.

10.

15.

20.

La mezcla de reacción sale de la zona de reacción de epoxidación y se destila primeramente en una secuencia de dos columnas para separar por cabeza el propileno de los constituyentes más pesados, y el propileno se recicla a la zona de reacción. La presión en la primera de las columnas es lo suficientemente alta para permitir la condensación del propileno de cabeza con agua de enfriamiento, mientras que el producto de cola contiene también suficiente propileno (más, desde

25.

30.

408055



- luego, óxido de propileno y alcohol terc-butílico) para permitir que la temperatura de cola permanezca en un valor razonablemente bajo. La columna contiene doce platos teóricos de contacto vapor-líquido y funciona con una relación de reflujo
5. (moles de producto líquido de cabeza neto por mol de reflujo) de 0,8:1. La temperatura y presión de cabeza son respectivamente de 55°C y 23,4 kg/cm² absolutos, mientras que la temperatura y presión de cola son respectivamente de 118°C y 23,80 kg/cm² absolutos.
10. La segunda columna funciona a una presión inferior y se utiliza para separar el resto del propileno del óxido de propileno-disolvente de alcohol terc-butílico. Las características de funcionamiento de esta segunda columna son una temperatura y una presión de cabeza de respectivamente 9,5°C y
15. 4,7 kg/cm² absolutos y una temperatura y presión de cola de respectivamente 118°C y 5,04 kg/cm² absoluto. La columna contiene 18 platos teóricos de contacto vapor-líquido y funciona con 0,6 moles de reflujo líquido por mol de alimentación que penetra en la columna. A causa de la baja temperatura de condensación de cabeza, la segunda columna requiere auxiliares para la compresión y/o refrigeración del vapor al objeto de
20. permitir la condensación del propileno. El producto de cola de la segunda columna, en dicho sistema, es una mezcla esencialmente libre de propileno que comprende óxido de propileno y alcohol terc-butílico.
25. El óxido de propileno se separa por cabeza del alcohol terc-butílico y de los componentes más pesados y se envía a una zona de destilación para su ulterior refinado. La columna que ejecuta dicha separación consiste en 25 dispositivos
30. de contacto vapor-líquido teóricos y opera a una relación



403055

- de reflujo de 4,5 a 1. La presión de la columna es de 0,14 kg/cm² relativos con el fin de permitir la condensación del óxido de propileno contra agua. El producto de cola líquido se envía a otra zona de fraccionamiento en donde se recupera
5. la masa del alcohol terc-butílico de los materiales hirvientes aún más pesados que incluyen ácido orgánico, peróxido, monopropileno y glicoles superiores. Esta zona consiste en 10 dispositivos teóricos de contacto operando a una temperatura inferior a 149°C para limitar la descomposición de peróxidos.
10. La presión es inferior a la atmosférica y se recuperan 377 partes en peso de un líquido orgánico pesado que contiene catalizador de molibdeno con una composición en peso de 0,34 % de molibdeno expresado como molibdeno metálico, 12 % de alcohol terc-butílico, 5,2 % de ácido fórmico, 3,4 % de ácido acético,
15. 10 % de propilenglicol y aproximadamente 70 % de materiales pesados. Este líquido se evapora a una temperatura de cola de 204,4°C y una presión de una atmósfera en un evaporador de película descendente y se separa por cabeza 67 % en peso como vapor y por cola un líquido en una cantidad de 124 partes que
20. contiene aproximadamente 1,0 % en peso de molibdeno, expresado como metal. Se mezcla una mitad con 5 partes en peso de butanol terciario a una temperatura de 65,5°C y esta solución se recicla entonces a la etapa de epoxidación y con el catalizador de molibdeno fresco descrito anteriormente constituye la
25. solución catalítica aquí utilizada.
- Este ejemplo representa la práctica de la invención con reciclaje parcial de catalizador de molibdeno empleando el producto de cola líquido del evaporador como fuente de molibdeno para el reciclaje. Puede conseguirse otra mejora concentrando adicionalmente el producto de cola procedente del pri-
- 30.



mer evaporador de película delgada y utilizando el producto de cola de la segunda etapa de concentración como fuente de molibdeno para el recicló. Esto se traduce en un incremento adicional de la recuperación de molibdeno reutilizado y en una

5. disminución del empleo de molibdeno virgen. En adición se reduce grandemente el problema de distribución de residuos finales, tal como será evidente a partir del siguiente ejemplo.

EJEMPLO 5

10. Por cada parte de producto de fondo de residuo líquido procedente del primer evaporador de película delgada descrito anteriormente en el ejempló 4, se recicla una mitad como líquido a la reacción de epoxidación. La mitad restante se alimenta a un segundo evaporador de película delgada que funciona para producir un producto de cola en polvo seco. El

15. segundo evaporador incorpora una serie de paletas que oscilan libremente que esparcen y agitan la alimentación líquida sobre la superficie caliente hasta que se concentra hasta sequedad, tras lo cual estas paletas rastrilean el residuo seco de la superficie caliente para producir el polvo seco final. La

20. evaporación de aproximadamente el 90 % de la alimentación de este segundo evaporador a 315,5^oC y una atmósfera, produce un producto de cola pulverulento, seco, que contiene 10 % de molibdeno.

25. El producto de cola pulverulento seco se carga, en una cantidad de 6,4 partes, en un recipiente agitado que contiene 51 partes de butanol terciario, 6 partes de propilenglicol y 28 partes de una solución que contiene 42 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo en butanol terciario. La lechada resultante se calienta a su punto de ebullición y se re-

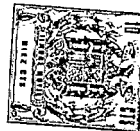
30. fluye a una presión de esencialmente una atmósfera, durante



- una hora, en cuyo tiempo se añaden 28 partes más de una solución que contiene 42 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo en alcohol terc-butílico. La mezcla resultante se refluje durante 4 horas más a una presión de esencialmente una atmósfera.
5. Esta mezcla se enfría entonces a 49°C y se filtra para separar los sólidos no disueltos. El filtrado se recoge y se almacena, bombeándose a la reacción de epoxidación, como se ha descrito en el ejemplo 4, como fuente de catalizador de molibdeno soluble adecuado, en donde reemplaza a la cantidad correspondiente de catalizador de molibdeno fresco sin afectar de forma adversa a la reacción de epoxidación. Los sólidos no disueltos (peso seco) que permanecen después de la filtración constituyen un 10 % aproximadamente del peso del producto de cola pulverulento seco del segundo evaporador originalmente cargado a esta etapa de preparación del catalizador soluble.
- 10.
15. La torta del filtro se lava con 0,9 partes de butanol terciario y el líquido de lavado se combina entonces con el filtrado principal descrito anteriormente para constituir una porción de la mezcla líquida que contiene catalizador de molibdeno reciclado disuelto. La torta húmeda del filtro que permanece en el producto de cola pulverulento seco del segundo evaporador, después de la disolución del molibdeno contenido, se lava con 6,4 partes de agua por 0,45 kg de sólidos secos y se seca a un polvo de libre fluencia que contiene aproximadamente 10 % en peso de molibdeno. La torta seca es prácticamente completamente inerte, consistiendo principalmente en molibdeno y material carbonáceo, y como tal constituye una fuente de molibdeno fácilmente disponible para usos tales como elemento de aleación de aceros.
- 20.
- 25.

408055

- 20 -



NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el No. de Ser. 193.161 de 27 de octubre de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA EPOXIDACION DE COMPUESTOS OLEFINICOS; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para la epoxidación de compuestos olefínicos, con un hidroperóxido orgánico en presencia de un catalizador de epoxidación de molibdeno, tungsteno, titanio o vanadio, en cuyo proceso la mezcla de reacción se resuelve en fracciones de producto que incluyen una fracción líquida pesada que contiene catalizador de epoxidación; caracterizado porque comprende someter la fracción líquida pesada, que contiene catalizador, a una evaporación en película delgada, hasta que por lo menos el 50 % en peso de dicha fracción se evapora por cabeza, y recuperar y reutilizar el contenido de catalizador de epoxidación del residuo de evaporación.
 10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es un catalizador de molibdeno.
 15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es un catalizador de tungsteno.
 20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
 - 25.
 - 30.

408055

- 21 -



terizado porque el catalizador es un catalizador de titanio.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es un catalizador de vanadio.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la evaporación en película delgada se efectúa en un aparato que utiliza un evaporador de paletas rígidas, de ajuste constante, una temperatura de líquido de 190,5 a 232,2°C, hasta que se evapora un 60-85 % de la fracción pesada.

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el residuo que contiene catalizador procedente del evaporador de paletas rígidas se evapora adicionalmente en un evaporador de paletas oscilantes, a una temperatura de 287,7 a 343,3°C, hasta que se evapora, en los dos evaporadores, un total de 85 a 97 % en peso de la carga original.

15. 8.- Procedimiento para la epoxidación de compuestos olefínicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

27 OCT. 1972

Madrid,

HALCON INTERNATIONAL, INC.

I. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
p. p. Firmado: L. García Fernández