



408568

408568

A1. 408.568 751016 CO7C 73/06

P.- 52.530

Betr.Pos A3GW 31640 Sp.

Int. Cl. ² : CO7C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

en ESPAÑA

a nombre de AKZO NV

entidad holandesa

establecida en IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CONTINUA DE
HIDROPEROXIDOS ORGANICOS"

(Clase Internacional CO7c)

9.11.72



408568

Es sabido transformar hidrocarburos alcohilaromáticos terciarios y secundarios, tales como por ejemplo cumeno o etilbenceno, por oxidación con oxígeno o gases que contienen oxígeno a temperatura elevada en presencia o en ausencia de catalizadores, en los correspondientes hidroperóxidos, por ejemplo hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de etilbenceno. Dado que los hidroperóxidos, en las condiciones de reacción de estos procedimientos conocidos, al crecer la concentración de hidroperóxido de la mezcla de reacción experimentan en grado creciente una descomposición autocatalítica, se debe interrumpir la reacción de oxidación cuando se ha transformado en el hidroperóxido del 30 al 50% del hidrocarburo empleado. Para la preparación de hidroperóxidos de elevada concentración, la mezcla de reacción que resulta en estos procedimientos conocidos debe ser liberada mediante destilación del hidrocarburo que no ha reaccionado.

Objeto del presente invento es un procedimiento para la preparación de hidroperóxidos orgánicos por oxidación de correspondientes hidrocarburos en estado líquido con oxígeno o gases que contienen oxígeno a temperatura elevada, el cual procedimiento está caracterizado porque simultáneamente se oxida el hidrocarburo, se le somete a una destilación rectificadora

con gas portador y se retira de la zona de reacción el hidroperóxido concentrado o enriquecido.

Como destilación con gas portador o destilación con vapor portador se entiende la separación por destilación de una mezcla de sustancias en una corriente de gas portador o en una corriente de vapor portador, siendo separado por destilación el componente más fácilmente volátil junto con el gas portador o el vapor portador, mientras que queda como fracción de colas el componente más difícilmente volátil. En la destilación con gas portador puede servir como gas portador una sustancia que sea líquida en condiciones normales. Este modo de procedimiento, que ha de ser designado con mayor exactitud como destilación con vapor portador, es utilizado con frecuencia en la técnica. Ejemplos de ello son la destilación con vapor de agua, la "retirada de la circulación" de agua por ejemplo con benceno, xileno o cloruro de metileno como vapor portador en forma de mezclas azeótropas, así como otras destilaciones azeótropas en reacciones químicas, o en la deshidratación de disolventes. También se pueden emplear como gas portador sustancias que son gaseosas en condiciones normales, tales como por ejemplo nitrógeno u oxígeno. Hasta el momento este último modo de procedimiento se ha utilizado menos en la técnica.



408568

En el procedimiento de acuerdo con el invento la autooxidación del hidrocarburo tiene lugar en forma de reacción entre fase líquida y fase gaseosa y al mismo tiempo se realiza la separación por destilación o rectificación de la mezcla de reacción en la corriente de gas portador. En este caso se forma dentro de la mezcla de reacción un fuerte gradiente de concentraciones de hidroperóxido, a saber de tal modo que el hidroperóxido deseado se enriquece como componente menos volátil en alta concentración como capa inferior de la mezcla de reacción, mientras que la capa superior consiste predominantemente en el componente de reacción más fácilmente volátil, es decir el hidrocarburo, y contiene sólo pequeñas cantidades de hidroperóxido. Por ejemplo, si se oxida cumeno con oxígeno en calidad de agente oxidante y con gas portador, del modo descrito en el Ejemplo 1, a 120°C, el gradiente de concentraciones de hidroperóxido después de un tiempo de reacción de 90 minutos va desde 90% en peso en la zona de reacción inferior hasta aproximadamente 1% en peso en la zona de reacción superior. Como consecuencia de este efecto de enriquecimiento el hidroperóxido puede ser retirado de la mezcla de reacción en forma muy concentrada después de un tiempo de permanencia relativamente corto. De esta manera se limita esencialmente la formación de sub-



408568

productos y productos derivados de la oxidación, que es favorecida en condiciones de reacción con elevada concentración de peróxido.

5 La condición previa para que la mezcla de reacción que resulta durante la oxidación sea separada, de acuerdo con el invento, simultáneamente mediante una destilación con gas portador, se presenta cuando la destilación se realiza con mayor rapidez que la oxidación, es decir cuando por unidad de volumen salen más moléculas de la zona de reacción y separación que moléculas de hidroperóxido se forman. Son decisivas para la formación de estas condiciones las variables temperatura, presión, proporción de volatilidades de los componentes a separar, hidrocarburo e hidroperóxido, así como la velocidad de circulación del gas portador.

10 En principio, con el procedimiento de acuerdo con el invento pueden emplearse como compuesto de partida todos los hidrocarburos susceptibles de ser oxidados para formar hidroperóxidos, siempre que sean suficientemente volátiles a presiones totales hasta de 30 atmósferas manométricas y siempre que sea lo bastante grande la proporción de volatilidades entre el hidrocarburo que no ha reaccionado y el hidroperóxido en el margen de presiones citado. En el caso de realizarse el procedimiento a la presión normal, los hidrocarburos son sufi-

408568



cientemente volátiles cuando tienen una presión de vapor dentro del margen de aproximadamente 40 a 750 Torr. Se logran resultados especialmente favorables con hidrocarburos cuya presión de vapor en las condiciones citadas se encuentra dentro del margen de aproximadamente 300 a 750 Torr. En estos casos la separación por destilación se efectúa con rapidez y además de ello se puede llevar a cabo con menores velocidades de circulación del gas portador. En general los hidroperóxidos poseen una presión de vapor muchísimo más baja que la de los correspondientes hidrocarburos, de manera que también se presenta la necesaria alta proporción de volatibidades. Hidrocarburos que cumplen las condiciones previas citadas y como consecuencia de ello pueden ser empleados en el procedimiento de acuerdo con el invento, son hidrocarburos aromáticos tales como, por ejemplo, cumeno, para-diisopropilbenceno, meta-diisopropilbenceno y sec-butilbenceno, hidrocarburos alifáticos tales como por ejemplo isobutano, n-decano así como hidrocarburos alíclicos tales como, por ejemplo, ciclooctano y ciclohexano. Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con el invento se utiliza en la oxidación de cumeno, meta-diisopropilbenceno, etilbenceno, n-decano y ciclooctano.

El procedimiento de acuerdo con el inven-

408568



to se lleva a cabo preferiblemente a la presión normal.

La temperatura no solamente influye sobre la velocidad de la oxidación sino que, como consecuencia de la dependencia con la temperatura de la presión parcial de vapor de los componentes, también influye sobre el resultado de la separación. Las temperaturas a utilizar en el procedimiento de acuerdo con el invento dependen del hidrocarburo empleado. Son determinadas tanto por la reactividad como también por la volatilidad del hidrocarburo. Por un lado, la temperatura de reacción debe ser suficientemente elevada para garantizar un grado de transformación satisfactorio, y por otro lado la temperatura no debe ser tan elevada que la oxidación se realice con mayor rapidez que la destilación con gas portador que transcurre de modo simultáneo. Dentro de este margen de temperaturas es ventajoso escoger las temperaturas más elevadas que sean posibles, ya que de este modo se logran elevados grados de transformación y al mismo tiempo, como consecuencia de la creciente volatilidad del hidrocarburo que no ha reaccionado al aumentar la temperatura, los hidroperóxidos más difícilmente volátiles pueden ser separados por destilación con rapidez. En el caso del cumeno, por ejemplo, el margen de temperaturas es relativamente amplio; así, a la presión normal es de 80 a 140°C. Preferiblemente la autooxi

408568



dación de cumeno se lleva a cabo a 110 a 130°C a la presión normal. Con otros hidrocarburos el margen de temperaturas es más estrecho; por ejemplo, en el caso de la autooxidación de etilbenceno es de 100 a 135°C.

5 Con un aumento de la presión total hasta de 5 atmósferas manométricas, la autooxidación de etilbenceno se puede llevar a cabo también a temperaturas más elevadas, por ejemplo a 135-150°C. Otros ejemplos de márgenes apropiados o preferidos de temperatura a la presión normal son, para el meta-diisopropilbenceno, de 100 a 10
140°C, y preferiblemente de 110 a 130°C, para el etilbenceno, de 100 a 135°C, preferiblemente de 125 a 135°C, para el n-decano, de 110 a 172°C, preferiblemente de 140 a 170°C, para el ciclooctano, de 110 a 146°C, pre-
15 feriblemente de 120 a 140°C. Los márgenes de temperatura apropiados para la realización del procedimiento según el invento pueden ser determinados experimentalmente de manera sencilla también con otros hidrocarburos.

Como gas portador inerte pueden utilizar-
20 se nitrógeno, vapor de agua y mezclas de nitrógeno y vapor de agua. Se puede renunciar también totalmente a la utilización de estos gases portadores inertes cuando se utiliza en exceso el oxígeno o los gases que contienen oxígeno, por ejemplo aire, que sirven para la oxidación
25 del hidrocarburo. En este caso los gases oxidantes desem-

408568



peñan también el papel de gas portador. Preferiblemente se utilizan como gas portador oxígeno, aire, mezclas de aire y vapor de agua y mezclas de oxígeno y vapor de agua. Cuando se utiliza vapor de agua o gases portadores que contienen vapor de agua es necesario separar el agua antes de devolver el hidrocarburo al recipiente de reacción, después de que ésta se hubo separado por condensación juntamente con el hidrocarburo desde el gas de escape. Esta separación se puede llevar a cabo, por ejemplo, utilizando un separador de agua, que convenientemente está dispuesto en la salida superior del recipiente de reacción.

No obstante, también cuando se utilizan gases portadores anhidros puede ser ventajoso someter a una separación de agua al hidrocarburo separado del gas de escape, por ejemplo en el caso de la oxidación de hidrocarburos parafínicos, en donde resultan como subproductos agua y eventualmente ácidos carboxílicos solubles en agua fácilmente volátiles. Si no se intercala un separador de agua, el agua es devuelta juntamente con el hidrocarburo que no ha reaccionado al recipiente de reacción, se enriquece finalmente después de una larga duración de trabajo en el espacio de reacción superior y puede conducir allí a perturbaciones de la oxidación continua.

408568

14 NOV



Las velocidades de introducción del oxígeno, de los gases que contienen oxígeno así como eventualmente del gas portador inerte se ajustan en lo esencial a la temperatura o a la presión de vapor del hidrocarburo empleado a la correspondiente temperatura. También
5 tienen influencia las relaciones geométricas dentro del reactor. Se pueden mantener las más bajas velocidades de circulación de gas portador en el procedimiento de acuerdo con el invento cuando la temperatura de reacción
10 se encuentra en el punto de ebullición del hidrocarburo, o muy poco por debajo de éste.

De modo preferible, la reacción se lleva a cabo en un recipiente de reacción lleno con cuerpos de relleno fibrosos. Se procede en este caso, del modo más
15 conveniente, introduciendo continuamente el hidrocarburo en forma líquida por la parte superior, introduciendo oxígeno o un gas que contiene oxígeno, así como eventualmente un gas portador inerte por la parte inferior del
recipiente de reacción, retirando, condensando e introduciendo de nuevo por la parte superior del recipiente
20 de reacción el hidrocarburo gaseoso que no ha reaccionado, eventualmente después de haber separado agua y ácidos carboxílicos solubles en agua fácilmente volátiles, y retirando de modo continuo hidroperóxido altamente con-
25 centrado.

408568

14



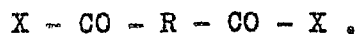
El empleo de cuerpos de relleno convencionales, tales como anillos Raschig, cuerpos de silla de montar de Berl o espiras de alambre, es dese luego posible, pero los resultados de la separación no son tan buenos como cuando se utiliza un relleno fibroso. Las fibras - igual que en el caso de una rectificación normal - procuran un acrecentamiento de la superficie de contacto entre la fase gaseosa y la fase líquida y por consiguiente procuran un intenso intercambio de sustancias. A diferencia de la rectificación, sin embargo, la velocidad de circulación de los gases y vapores ascendentes en la autooxidación en fase líquida acoplada con la destilación con gas portador es esencialmente mayor, dado que en el sistema, además de la energía calorífica que se aporta por calefacción y como consecuencia de la oxidación que transcurre exotérmicamente, se introduce también la energía cinética del gas portador que circula a su través.

Los recipientes de reacción necesarios para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento son de tipo constructivo sencillísimo. Deben ser susceptibles de ser calentados y estar equipados con las conducciones de entrada y salida necesarias para los participantes y productos de la reacción así como con un sistema de refrigeración para la recuperación del hi-

408568



del tipo cuyas características se han dado precedentemente están descritas, por ejemplo, en las memorias de patente belgas números 705.592 y 720.790. Se obtienen haciendo reaccionar uno o varios halogenuros de ácido
5 dicarboxílico de la fórmula general



en la que R significa un radical alifático, saturado o
10 insaturado de cadena recta o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, un radical cicloalifático, aralifático, aromático o heterocíclico y X significa cloro o bromo, con bisamidrazona de ácido oxálico. Los compuestos metálicos de las poliaciloxalamidrazonas pueden ser preparados de acuerdo con el procedimiento de la memoria de
15 patente belga número 748.357 haciendo reaccionar poliaciloxalamidrazonas con soluciones de compuestos metálicos. Por ejemplo, pueden emplearse fibras a base de compuestos de las politereftaloil-, poliisoftaloil-, polifumaroil-, poli-2,6-naftalenoil, poliadipinoil, polisebacioil y poli-2,6-piridinoil- oxalamidrazonas con los metales
20 cobre, cobalto, níquel, cerio, plomo y/o calcio. Se prefieren fibras a base de compuestos metálicos de la politereftaloil-oxalamidrazona y de la polifumaroil-
25 -oxalamidrazona, especialmente los compuestos de cobre,

408568



1972

cobalto y níquel. Tales fibras pueden ser preparadas, por ejemplo, según el procedimiento de la memoria de patente belga número 748.358. Como material de relleno no catalítico son apropiadas, por ejemplo, fibras de
5 vidrio, espiras de vidrio y cuerpos de silla de montar de tela metálica.

En principio, el recipiente de reacción debe estar relleno por ejemplo con fibras de modo tan denso que ya no pueda tener lugar un retromezclado del
10 producto de reacción ya separado por destilación por causa de turbulencias incontroladas. Por otro lado, sin embargo, el recipiente de reacción no debe estar tan densamente relleno que los gases que circulan a su través transporten, como consecuencia de acumulaciones, la
15 mezcla de reacción al sistema de refrigeración dispuesto a continuación.

Para la realización del procedimiento según el invento se utiliza convenientemente un tubo de reacción esférico (refrigerador esférico) como recipien-
20 te de reacción. En tal caso, por causa de las relaciones geométricas especiales, se llega a un cambio periódico de velocidades de circulación de gas altas a velocidades de circulación de gas bajas, produciéndose en los lugares de estrechamiento, tal como es sabido, turbulen-
25 cias que dan lugar una inversión parcial de la dirección

408568



de circulación y por consiguiente se oponen a la tendencia a la acumulación. En el caso de emplearse recipientes de reacción cilíndricos las fibras son dispuestas ventajosamente en varias capas separadas entre sí. Las
5 capas del relleno fibroso son delimitadas por placas perforadas. De modo simplificado, esta disposición puede ser designada como columna de platos perforados, cuyos platos están recubiertos por fibras.

En el procedimiento de acuerdo con el invento,
10 vente, no solamente los hidroperóxidos como productos principales, sino también los subproductos - en el caso de la autooxidación de cumeno, acetofenona y dimetilfenilcarbinol- a causa de su menor volatilidad se acumulan en el fondo del recipiente de reacción y son retirados
15 juntamente con los hidroperóxidos.

Ejemplo 1.

Como recipiente de reacción se utilizó un refrigerador esférico de 50 cm de longitud con una capacidad volumétrica de 216 ml, en el cual están repartidos
20 uniformemente 11 g de fibras de vidrio. El refrigerador esférico estaba comunicado en su extremo superior con una conducción para la introducción del hidrocarburo a oxidar y con un refrigerador de reflujo y en su extremo
25 inferior con un tubo para la introducción de gas así como

408568



1877

con un tubo de salida para la mezcla de reacción.

El aparato descrito fue llenado con 70 g de cumeno y fue calentado a 120°C. A través del tubo para la introducción de gas se introdujeron 50 litros en condiciones normales por hora de oxígeno. Por primera vez después de una hora y luego a intervalos de tiempo de 1/2 hora se retiró en cada caso por el fondo del tubo de reacción sólo una cantidad de producto autooxidado tal que el contenido de hidroperóxido del producto autooxidado retirado era de 80-90%. El control del contenido de hidroperóxido se efectuó midiendo el índice de refracción con ayuda de una curva patrón de contraste. Las cantidades en volumen retiradas fueron reemplazadas añadiendo gota a gota cumeno de nueva aportación. Después de siete horas se obtuvieron en total 21,7 ml = 22,5 g de mezcla de reacción con la siguiente composición:

Hidroperóxido de cumeno:	85,1% en peso (81,9% en moles)
Cumeno que no ha reaccionado:	12,6% en peso (15,4% en moles)
Dimetilfenilcarbinol:	0,5% en peso (0,5% en moles)
Acetofenona:	1,8% en peso (2,2% en moles)

De estos valores resulta un rendimiento de hidroperóxido de cumeno de 81,9% de la teoría y una selectividad de 96,8%.

408568



Ejemplo 2.

Para la oxidación de meta-diisopropilbenceno se utilizó también el dispositivo descrito en el Ejemplo 1, lleno con 70 g de meta-diisopropilbenceno.

- 5 Entre el tubo de reacción y el refrigerador de reflujo se había dispuesto sin embargo un separador de agua, con el fin de retirar continuamente desde el recipiente de reacción después de condensación en el refrigerador de reflujo, el vapor de agua utilizado como gas portador.
- 10 La temperatura de reacción era de 125°C. Como agente oxidante y gas portador se utilizó una mezcla de 30 litros en condiciones normales por hora de oxígeno y 2 moles por hora de vapor de agua. Después de siete horas se obtuvieron 54,4 g de mezcla de reacción con la siguiente
- 15 composición:
- | | |
|---|--------------------|
| Monohidroperóxido : | 71 % en peso |
| Dihidroperóxido : | 15 % en peso |
| Meta-diisopropilbenceno que no ha reaccionado : | 10% en peso |
| Subproductos: alrededor de | —————> 4% en peso. |

20

Ejemplo 3.

- Seguidamente se describe la oxidación de una fracción de bencina C₁₀ (punto de ebullición: 170-175°C) con un contenido de 85 a 90% de n-decano. Se
- 25 utilizó el dispositivo descrito en el Ejemplo 1.

408568



70 g de hidrocarburo C_{10} fueron oxidados con 25 litros en condiciones normales por hora de aire a $160^{\circ}C$. En un intervalo de tiempo de 7 horas se retiraron en total 31,9 g de producto autooxidado, siendo reemplazadas las cantidades en volumen retiradas añadiendo gota a gota hidrocarburo C_{10} al espacio de reacción superior. El producto autooxidado contenía 28,8% en peso de hidroperóxido, calculado como monohidroperóxido de decano, 56,5 % en peso de hidrocarburo que no había reaccionado, así como 14,7% en peso de subproductos (cetonas, alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres).

Ejemplo comparativo:

En las condiciones precedentemente indicadas se oxidaron 70 g de hidrocarburo C_{10} sin enriquecimiento en hidroperóxido. El tubo de reacción no contenía ningún relleno fibroso; durante la oxidación no se retiraron porciones de producto autooxidado ni se añadió a la mezcla de reacción hidrocarburo de partida. Después de 7 horas el contenido de hidroperóxido de la mezcla de reacción total era de sólo 2,9% en peso, el contenido de hidrocarburo que no había reaccionado era de 70,8% en peso y el contenido de subproductos era de 26,3% en peso.

Ejemplo 4.

Para la autooxidación de etilbenceno se

408568



972

utilizó como recipiente de reacción un tubo de 1,3 litros de capacidad, 94,5 cm de longitud y susceptible de ser calentado desde fuera. En el interior del tubo se habían dispuesto de modo estratificado fibras de vidrio, encontrándose en las zonas superiores un relleno menos denso que en la parte inferior. Se oxidaron 500 g de etilbenceno a 135°C con 50 litros en condiciones normales por hora de aire. La retirada de producto autooxidado se efectuó por primera vez después de 1 hora y luego a intervalos de 1/4 de hora, siendo reemplazadas las cantidades en volumen retiradas añadiendo gota a gota etilbenceno al espacio de reacción superior. Después de 7 horas se obtuvieron de este modo en total 182,2 g de producto autooxidado con la siguiente composición:

15 Hidroperóxido de etilbenceno : 13,9% en peso (11,05% en moles)
Acetofenona: 0,80% en peso (0,73% en moles)
 α -feniletanol : 0,46% en peso (0,42% en moles)
Etilbenceno que no ha reaccionado: 84,8% en peso (87,8% en moles)

La selectividad de la autooxidación de etilbenceno con respecto a la formación de hidroperóxido deducida a partir de estos valores se calcula como de 90,6%.

El contenido de ácido del hidroperóxido de etilbenceno preparado según el Ejemplo 4 era de 1,8 miliequivalentes/kg o - basándose en ácido benzoico - de 0,022 % en peso, y por consiguiente es esencialmente me-

408568



nor que en los procedimientos conocidos.

Para una utilización rentable del hidropéroxido de etilbenceno por ejemplo en calidad de agente de epoxidación de olefinas, es de importancia muy esencial un contenido de ácido carboxílico lo más pequeño que sea posible.

Ejemplo 5.

A continuación se describe la autooxidación de ciclooctano catalizada mediante politereftaloiloxalamidrazona cúprica fibrosa. El contenido de cobre de las fibras de catalizador era de 11,3%. 400 g de ciclooctano fueron oxidados en el tubo de reacción relleno con las fibras de catalizador que se describió en el Ejemplo 4, a 120°C, con 100 litros en condiciones normales por hora de aire. Después de 7 horas se obtuvieron 84,2 g de producto autooxidado con la siguiente composición:

Hidropéroxido de ciclooctano:	32,7% en peso (27,9% en moles)
Ciclooctanona :	7,3% en peso (7,1% en moles)
Ciclooctanol:	6,7% en peso (6,4% en moles)
Ciclooctano que no ha reaccionado :	53,3% en peso (58,6% en moles)

A partir de estos valores se calcula como de 67,4% la selectividad de la oxidación de ciclooctano en relación con la formación de hidropéroxido.

408568



Ejemplo 6.

Como recipiente de reacción sirvió el tubo de reacción esférico descrito en el Ejemplo 1, en el cual se habían repartido uniformemente 4,0 g de fibras de vidrio. Se sometieron a oxidación a 130°C 5 70 g de n-deceno-(1). La retirada de producto autooxidado se efectuó por primera vez después de 2 horas y luego a intervalos de 1/4 de hora. Después de 3½ horas en total se obtuvieron de este modo 30,7 g de producto 10 de reacción con la siguiente composición:

Hidroperóxido	10,1 % en peso
(calculado como monohidroperóxido de deceno)	
Subproductos	9,7 % en peso
15 (componente principal 1,2 epoxidecano)	
n-deceno-(1) que no ha reaccionado	80,2 % en peso

Como comparación, se oxidaron sin relle- no fibroso en el tubo de reacción 70 g de n-deceno-(1) 20 en las condiciones precedentemente indicadas. De modo correspondiente no se realizó durante la oxidación ningún enriquecimiento de productos de reacción más difícilmente volátiles. Después de 3½ horas se retiró toda la mezcla de reacción. El análisis muestra una propor- 25 ción de subproductos considerablemente más elevada.

408568



Hidroperóxido: 7,1 % en peso
Subproductos: 18,0 % en peso
n-deceno-(1) que no ha reaccionado: 74,9 % en peso

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 2 de Diciembre de 1971, bajo el Nº P 21 59 764.8, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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:

1.- Procedimiento para la preparación continua de hidroperóxidos orgánicos por oxidación de los correspondientes hidrocarburos en estado líquido con oxígeno o gases que contienen oxígeno a temperatura elevada, caracterizado porque simultáneamente se oxida el hidrocarburo, se le somete a una destilación rectificadora

9.11.72

- 22 -

one

408568



con gas portador y se retira de la zona de reacción el hidroperóxido enriquecido o concentrado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de hidrocarburo se emplean cumeno, meta-diisopropilbenceno, etilbenceno, n-decano o ciclooctano.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la oxidación se lleva a cabo a la presión normal.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en calidad de gas portador se utilizan nitrógeno, vapor de agua, mezclas de nitrógeno y vapor de agua, oxígeno o aire.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en calidad de hidrocarburo se emplea cumeno y la oxidación se lleva a cabo a temperaturas de 80 a 140°C, preferiblemente de 100 a 130°C.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en calidad de hidrocarburo se emplea meta-diisopropilbenceno y la oxidación se lleva a cabo a temperaturas de 100 a 140°C, preferiblemente de 110 a 130°C.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en calidad de hidrocarburo se emplea etilbenceno y la oxidación se lleva a cabo

9.11.72

- 23 -

ME

408568



a temperaturas de 100 a 135°C, preferiblemente de 125 a 135°C.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en calidad de hidrocarburo se emplea n-decano y la oxidación se lleva a cabo a temperaturas de 110 a 172°C, preferiblemente de 140 a 170°C.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en calidad de hidrocarburo se emplea ciclooctano y la oxidación se lleva a cabo a temperaturas de 110 a 146°C, preferiblemente de 120 a 140°C.

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la oxidación se lleva a cabo en un recipiente de reacción lleno con cuerpos de relleno fibrosos.

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se introduce de modo continuo el hidrocarburo en forma líquida por la parte superior del recipiente de reacción, oxígeno o un gas que contiene oxígeno así como eventualmente un gas portador inerte por la parte inferior del recipiente de reacción, por la parte superior del recipiente de reacción se retira, condensa e introduce de nuevo el hidrocarburo gaseoso que no ha reaccionado, eventualmente después

9.11.72

- 24 -

mc



408568

de la separación de agua, y por la parte inferior del recipiente de reacción se retira de modo continuo hidropéroxido muy concentrado.

5 12.- Procedimiento para la preparación con tinua de hidroperóxidos orgánicos.

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

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

Madrid, 14 NOV. 1972

P.A. Alberto de Elizaburu
Por Fedat. *Arta*

9.11.72

BDG/.

m/c