

410004



F.C. - 12-6-75

P.- 54.530

K 42 SPA

Int. Cl.²: C07D

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
B.V.

entidad holandesa

establecida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya,
Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COMPUESTOS
DE OXIRANO" (Clase Internacional C07d)

26.7.73
H.M.C.

- 1 -

416604



Esta invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de compuestos de oxirano.

Se conocen procedimientos para convertir compuestos etilénicamente insaturados en compuestos de oxirano mediante reacción con un hidroperóxido orgánico, en presencia de uno o más compuestos de metal de transición en calidad de catalizadores. La reacción se efectúa generalmente en fase líquida, y el catalizador o catalizadores pueden encontrarse presentes, por ejemplo, en estado disuelto o en una forma esencialmente insoluble, por ejemplo en combinación química con una sílice sólida. La mejora del presente procedimiento consiste en el uso de un tipo especial de disolvente.

Diversos disolventes y/o diluyentes han sido ya propuestos. Por ejemplo, la Memoria Descriptiva de la Patente de EE.UU. 3.351.635 describe el uso de hidrocarburos, que pueden ser alifáticos, nafténicos o aromáticos, y los derivados oxigenados de estos hidrocarburos, mientras que la Memoria Descriptiva de la Patente del Reino Unido 1.249.079 menciona particularmente compuestos aromáticos mononucleares, tales como benceno, tolueno, clorobenceno, bromobenceno y orto-diclorobenceno, y alcanos. Además, según la "Auslegeschrift" Alemana 1.251.298, los disolventes adecuados para la epoxidación de olefinas incluyen nitrometano, tetracloruro de carbono

416604



no, cloroformo, alcoholes, agua, acetonitrilo y dimetilformamida.

La invención puede ser descrita con relación a un procedimiento para la fabricación de compuestos de oxirano, cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar un compuesto etilénicamente insaturado con un hidropéroxido orgánico en presencia de uno o más compuestos de metal de transición en calidad de catalizador y uno o más hidrocarburos alifáticos clorados que contienen dos o tres átomos de carbono y de tres a cinco átomos de cloro en la molécula, en calidad de disolvente.

Sorprendentemente, se ha encontrado que el uso del tipo especial de disolvente antes citado da como resultado selectividades apreciablemente mayores para los compuestos de oxirano deseados, en comparación con los disolventes citados en la bibliografía, al mismo tiempo que en algunos casos, la velocidad de reacción aumenta también.

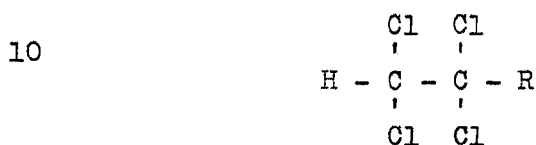
Los hidrocarburos clorados que han de ser considerados pueden ser tanto saturados como etilénicamente insaturados, con la condición de que, en el último caso, se encuentre presente en la molécula no más de un doble enlace. El disolvente o disolventes escogidos deben estar, además, bajo las condiciones de reacción aplicadas, en estado líquido y ser estables e inertes - al menos



416604

sustancialmente - tanto para los reaccionantes como para los productos.

Son disolventes adecuados, por ejemplo, sim-tetracloroetano, pentacloroetano, 1,2,3-tricloropropano, tri-
5 cloroetileno y tetracloroetileno (percloroetileno). Se prefieren, en general, compuestos con dos átomos de carbono en la molécula, en particular los de fórmula general



en la que el símbolo R representa un átomo de hidrógeno o cloro, y/o los compuestos etilénicos correspondientes
15 que pueden derivar formalmente de ellos por deshidrocloración. Son disolventes especialmente preferidos el sim-tetracloroetano y el tetracloroetileno.

El disolvente según la invención se emplea preferiblemente en cantidades de 1 a 20, en particular de 2
20 a 10 moles por mol del hidroperóxido usado. También son adecuadas, como es lógico, mezclas de disolventes. Si se desea, tales mezclas pueden incluir uno o más de los disolventes convencionales, por ejemplo benceno, etilbenceno, cumeno o clorobenceno, recomendándose, sin embargo,
25 que sólo se encuentren presentes en la mezcla propor-

416604



ciones menores de tales disolventes, si es que existen, de preferencia no más de 40% en volumen y más preferiblemente no más de 10% en volumen. Debe apreciarse, sin embargo, que los reaccionantes y los productos de reacción, asimismo, pueden servir en parte como disolventes en la reacción de epoxidación.

En lo que respecta al material de partida etilénicamente insaturado, el hidroperóxido, el catalizador de epoxidación y las condiciones de reacción que pueden utilizarse, puede hacerse referencia a la Memoria Descriptiva de la patente del Reino Unido 1.249.079 y a la Memoria Descriptiva de la Patente de EE.UU. 3.351.635.

Por tanto, el compuesto etilénicamente insaturado que ha de ser epoxidizado conforme a la invención puede ser, en principio, cualquier compuesto orgánico que tenga por lo menos un doble enlace carbono-carbono. Los compuestos adecuados incluyen, por ejemplo, alquenos acíclicos o cíclicos que, opcionalmente, pueden contener sustituyentes. El número de átomos de carbono presentes en estos compuestos etilénicamente insaturados está comprendido, en general, entre 2 y 60, preferiblemente entre 3 y 40 y, en particular, entre 3 y 20. Son ejemplos el propeno, los butenos, 1-octeno, 1-hexadeceno, 1,3-butadieno, ciclohexeno, ciclododeceno, 1,5,9-ciclododecatrieno, estireno y alfa-metilestireno. Los ejemplos de

416604



alquenos sustituidos incluyen cloruro de alilo, alcohol alílico, alcohol metilico, alcohol crotilico y oleato de metilo. Son materiales de partida particularmente preferidos los alquenos que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, tales como propeno, y 1-octeno, cicloolefinas tales como ciclohexeno y ciclododeceno, y alquenos sustituidos con halógeno con 3 ó 4 átomos de carbono, en especial cloruro de alilo.

El hidróperóxido orgánico que ha de hacerse reaccionar con el compuesto etilénicamente insaturado es, de preferencia, un hidróperóxido de hidrocarbilo que puede contener, opcionalmente, sustituyentes en el grupo hidrocarbilo, por ejemplo, uno o más átomos de halógenos. Se prefieren en general los grupos hidrocarbilo secundarios o terciarios que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, en particular un grupo alcohol terciario o un grupo alcohol secundario o terciario. Son ejemplos de hidróperóxidos adecuados: hidróperóxido de terc-butilo y terc-pentilo, hidróperóxido de ciclohexilo, hidróperóxido de alfa-metilbencilo y alfa,alfa-dimetilbencilo (hidróperóxido de cumeno), y derivados de los compuestos últimamente mencionados que tienen uno o dos átomos de cloro en el núcleo bencénico. Se concede una preferencia especial al hidróperóxido de terc-butilo y al hidróperóxido de alfa,alfa-dimetilbencilo.

416604



El catalizador de epoxidación puede ser cualquiera de los compuestos de metal de transición que se sabe sirven para este propósito, en particular los compuestos de molibdeno, wolframio, titanio, zirconio o vanadio. Dichos compuestos pueden estar presentes, por ejemplo, en distribución homogénea, por ejemplo como soluciones en la mezcla de reacción, o pueden utilizarse en forma de una composición esencialmente insoluble en la mezcla de reacción, por ejemplo, en combinación con una sílice sólida y/o un silicato inorgánico, proporcionando de este modo un sistema heterogéneo.

Son ejemplos del primer grupo de catalizadores naftenatos, octoatos, carbonilos, diversos quelatos y sales enólicas diversos, tales como los acetilacetatos de acetilo, y semejantes, siendo un compuesto particularmente preferido el molibdeno-hexacarbonilo. Los catalizadores del segundo grupo, es decir, aquellos que forman un medio de reacción heterogéneo, pueden ser puestos de ejemplo por combinaciones del metal de transición con sílice, tales como los obtenidos, por ejemplo, por impregnación de un soporte de sílice con una solución de una sal del metal de transición en cuestión, por coprecipitación a partir de soluciones que contienen un silicato y la respectiva sal del metal de transición, o por mezcla física de una sílice anhidra con un óxido del

416604



metal de transición seguida por calcinación. Habitualmente se da preferencia al método de impregnación, por ejemplo con el uso de $TiCl_4$ o titanato de tetraisopropilo disueltos en un alcohol, tal como metanol o alcohol isopropílico, y secado y calcinación subsiguientes a 500° - 800°C. Los soportes de sílice preferidos son aquellos que tienen una superficie específica comprendida entre 100 y 500 m^2 y un volumen de poros de 0,4 a 1,2 ml/g, por ejemplo esferas de sílice resistentes al agua de gel de sílice Davison de grado 70, (Kali-Chemie) u otras sílices que pueden adquirirse en el comercio. El contenido de metal de las citadas composiciones catalíticas está comprendido preferiblemente entre 1 y 3% en peso, basado en el soporte de sílice, siendo el titanio un metal particularmente adecuado. Para una descripción más extensa de la preparación y aplicación de este grupo de catalizadores de epoxidación, puede hacerse referencia a la Memoria Descriptiva de la patente del Reino Unido 1.249.079.

La reacción de epoxidación y el método de trabajo pueden ser llevados a cabo del modo convencional, siendo condiciones de reacción adecuadas, por ejemplo, temperaturas comprendidas entre 0° y 150°C, de preferencia entre 50° y 130°C, y presiones al menos suficientes para mantener la mezcla de reacción en fase líquida, por

416604



ejemplo, comprendidas entre la atmosférica y 76 bares absolutos. El compuesto etilénicamente insaturado y el hidroperóxido pueden emplearse en general en relaciones molares de grupos olefínicos a hidroperóxidos que varían
5 de 15:1 a 0,5:1, preferiblemente de 10:1 a 1:1. Cuando se utiliza un catalizador disuelto, se usan de preferencia de 0,002 a 0,03 moles del compuesto de metal de transición por mol del hidroperóxido. El catalizador heterogéneo puede utilizarse en cantidades de 1-10% en peso,
10 basado en el compuesto etilénicamente insaturado.

Si se desea, la epoxidación puede llevarse a cabo en presencia de un inhibidor de radicales libres, tales como "IONOL", difenilamina, hidroquinona o semejante. "IONOL" es una marca comercial registrada para un
15 antioxidante fenólico que posee una estructura simétrica. El uso de un inhibidor en las reacciones de epoxidación con catalizadores que contienen molibdeno, ha sido propuesto en la Memoria Descriptiva de la patente del Reino Unido 1.195.504, con objeto de disminuir la forma-
20 ción de homopolímeros cuando se parte de cloruro de alilo o butadieno. Aquí, también se estableció por la firma solicitante la superioridad de disolventes comprendidos dentro del alcance de la presente invención, en comparación con los disolventes convencionales, por ejemplo
25 plo en la epoxidación de cloruro de alilo en presencia

416604



de un inhibidor (véase Ejemplo 3), no siendo observada polimerización en presencia de un inhibidor.

La reacción de epoxidación puede ser llevada a cabo de modo discontinuo o de modo continuo, siendo esta
5 última técnica particularmente ventajosa cuando se emplea un catalizador sólido, tal como Ti sobre sílice. La mezcla de alimentación líquida que contiene el compuesto etilénicamente insaturado, el hidroperóxido y el disolvente puede, por ejemplo, hacerse pasar sobre el
10 catalizador en un reactor de lecho fijo a velocidades espaciales líquidas horarias (VELH) comprendidas entre 0,5 a 20 l.l⁻¹.h⁻¹.

Los componentes del producto de reacción pueden ser separados unos de otros mediante cualquier método
15 conveniente, por ejemplo, por destilación fraccionada, y tanto el disolvente como las sustancias reaccionantes sin convertir pueden recircularse subsiguientemente al reactor.

El procedimiento de la invención proporciona los
20 compuestos de oxirano deseados con selectividades elevadas y ha demostrado ser muy ventajoso para la preparación, entre otros compuestos, de epoxialcanos a partir de los alquenos correspondientes, y - más en particular-, de epiclohidrina partiendo de cloruro de alilo.

25

416604



EJEMPLO I

Preparación de epiclorhidrina a partir de cloruro de ali-
lo.

5 En un reactor de lecho fijo se hizo pasar sobre un catalizador sólido que constaba de 2% en peso de Ti sobre sílice, una alimentación constituida por cloruro de alilo (CA), hidroperóxido de terc-butilo (HPTB), sim-
10 tetracloroetano (TCE) y una pequeña cantidad de monoclorobenceno (MCB) como patrón de referencia para análisis por CGL.

El catalizador se preparó como sigue. Una muestra de SiO_2 de Davison, grado 70 (0,2-0,6 mm) se lavó con HCl 2 N hasta ausencia de iones, se lavó con agua desionizada hasta ausencia de cloro, se secó a 120°C y seguidamente se calcinó a 500°C durante 3 horas. Se impregnó una cantidad de 50 gramos del SiO_2 previamente tratado, con una solución de 2,3 ml de TiCl_4 , 5,75 ml de HCl concentrado (peso específico = 1,17), 5,75 ml de H_2O_2 (en forma de solución en H_2O al 30% en peso) en agua desionizada. El volumen total de la solución de impregnación era de 70 ml. Después de secar a 120°C durante 2 horas, el material impregnado fue calcinado finalmente a 800°C durante 2 horas en un horno. El catalizador resultante tenía una densidad de 0,4 kg/l.

25 Los componentes de la alimentación estaban pre-

416604



sentos en relaciones molares de CA:HPTB:TCE:MCB = 6:1:4,7:0,4; en las operaciones comparativas se omitió la adición de TCE.

5 La preparación de la alimentación se efectuó de la siguiente manera:

10 Un producto de CA comercial con una pureza de aproximadamente 97%, se purificó por destilación hasta el 99% en peso. Se trató un producto comercial de HPTB con una solución de NaHCO_3 al 10% en agua desionizada, se lavó seguidamente con agua desionizada y finalmente fue privado de las fracciones de cabeza, a presión reducida (30 mm de Hg) a una temperatura de 45°C y se secó sobre CaSO_4 anhidro.

15 Las reacciones fueron llevadas a cabo a 90°C y a una presión de 4-5 bares manométricos, y a las velocidades espaciales de líquido horaria (VELH) indicadas en la Tabla A que figura a continuación.

20 Los datos de conversión y selectividad fueron obtenidos entre 95 y 150 horas de operación a las VELH respectivas cuando se hubo alcanzado en cada caso un resultado estable. Las conversiones de HPTB fueron determinadas por valoración yodométrica, y las selectividades a ECH (basadas en HPTB convertido) mediante análisis por CGL.

25

416604



Tabla A

| Exp. No. | VEL _{H₁} l.l ⁻¹ .h ⁻¹ | VEMH moles HPTB l ⁻¹ .h ⁻¹ | TCE/HPTB m/m | conversión de HPTB % | selectividad % m |
|----------|---|--|--------------|----------------------|------------------|
| 5 | 1 | 1,59 | - | 64,3 | 32,2 |
| | 2 | 0,90 | 4,7 | 82,9 | 62,7 |
| | 3 | 3,18 | - | 58,5 | 50,4 |
| | 4 | 3,20 | 4,7 | 63,6 | 75,4 |
| | 5 | 7,5 | - | 36,7 | 56,9 |
| 10 | 6 | 6,75 | 4,7 | 49,0 | 71,8 |

VEMH = velocidad espacial molar por hora de HPTB sólo.

EJEMPLO II

Preparación de 1,2-epoxioctano a partir de 1-octeno

En un recipiente de reacción provisto de condensador de reflujo y un tubo de entrada de gas, se añadió molibdeno hexacarbonilo a una mezcla de 1-octeno e HPTB en el disolvente respectivo. Se introdujo entonces nitrógeno gaseoso y se calentó la solución en un baño de aceite a 90°C en el espacio de 5 minutos con agitación, después de lo cual se dejó que la reacción continuase a esta temperatura, agitando continuamente. Las reacciones fueron llevadas a cabo con 0,005 moles de 1-octeno, 0,005 moles de HPTB y 0,00005 moles de Mo(CO)₆ en 25 ml de solución.

Las conversiones de HPTB y las selectividades a

416604



1,2-epoxioctano fueron determinadas por valoración yodométrica y análisis por CGL, respectivamente. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla B.

Los experimentos 3 a 12 han sido incluidos solamente para comparación.

Tabla B

| Exp. No. | Disolvente | Tiempo de reacción, min. | Conversión de HPTB, % | Selectividad de epóxido (a) % m |
|----------|---------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| 10 | 1 tetracloroetileno | 120 | 97 | 76 |
| | 2 sim-tetracloroetano | 180 | 91 | 76 |
| | 3 clorobenceno | 180 | 90 | 65 |
| | 4 benceno | 180 | 88 | 64 |
| 15 | 5 tetracloruro de carbono | 180 | 83 | 68 |
| | 6 metilciclohexano | 240 | 89 | 63 |
| | 7 alcohol terc-butílico | 240 | 10 | 50 |
| 20 | 8 ciclohexanona | 100 | >97 | >10 |
| | 9 dimetilformamida | 240 | <10 | n.d.(b) |
| | 10 tetrahidrofurano | 240 | <10 | n.d. |
| | 11 dioxano | 240 | <10 | n.d. |
| | 12 éter diisopropílico | 240 | <10 | n.d. |

25 (a) selectividad = epóxido formado/HPTB convertido x 100
(b) no determinada.

416604



EJEMPLO III

Preparación de epiclorhidrina a partir de cloruro de ali-
lo.

Las reacciones fueron llevadas a cabo de modo aná-
5 logo al descrito en el Ejemplo II, excepto que se usó
cloruro de alilo como compuesto etilénicamente insatu-
rado. Los experimentos fueron efectuados en presencia
de 50 mg de 2,6-di-terc.butil-4-metilfenol como inhi-
bidor de radicales libres. La temperatura de reacción
10 fue de 80°C y no se añadió nitrógeno. La mezcla de reac-
ción consistía en 25 ml de una solución de HPTB (0,4 mo-
lar) y cloruro de alilo (4 molar) en el disolvente. Cuan-
do se usó Ti sobre sílice como catalizador, éste había
sido preparado conforme al procedimiento mencionado en
15 el Ejemplo I. Además, ha de entenderse que las cifras
indicadas para el tiempo de reacción en la Tabla C que
figura a continuación se refieren a una conversión de
HPTB del 50%.

Los experimentos 3 - 6 han sido incluidos sólo con
20 propósitos de comparación.

416604

416604



Tabla C

| 5 | Exp. N ^o . | Disolvente | Catalizador: Mo(CO) ₆ (a) | | Catalizador: Ti sobre sílice (b) | |
|----|-----------------------|---------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| | | | Tiempo de reacción, min(c) | Selec tividad, % m al 100% de conv. | Tiempo de reac ción, min (c) | Selecti- vidad, % m al 85% de conv. |
| | 1 | tetracloroetileno | 70 | 75 | 210 | 74 |
| | 2 | sim-tetracloroetano | 70 | 78 | 220 | 76 |
| | 3 | benceno | 150 | 59 | 360 | 67 |
| 10 | 4 | metilciclohexano | 130 | 64 | 280 | 66 |
| | 5 | etilbenceno | 75 | 62 | 230 | 68 |
| | 6 | sec-butilbenceno | 80 | 66 | 230 | 66 |

(a) 13,2 mg Mo(CO)₆

(b) 1,0 g de Ti sobre sílice al 2% en peso

15 (c) al 50% de conversión.

La presente solicitud, que corresponde a la presen-
tada en Gran Bretaña, el 7 de Julio de 1972, bajo el N^o
31963/72, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente

416604

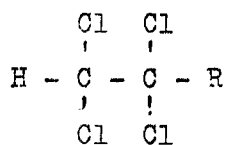


de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la fabricación de compuestos de oxirano, procedimiento que comprende hacer reaccionar un compuesto etilénicamente insaturado con un hidroperóxido orgánico en presencia de uno o más compuestos de metal de transición en calidad de catalizador, y de uno o más hidrocarburos alifáticos clorados que contienen dos o tres átomos de carbono y de tres a cinco átomos de cloro en la molécula en calidad de disolvente.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la reacción se efectúa en presencia de uno o más hidrocarburos alifáticos clorados que contienen dos átomos de carbono y de tres a cinco átomos de cloro en la molécula en calidad de disolvente.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que la reacción se efectúa en presencia de un disolvente de fórmula general



en la que el símbolo R representa un átomo de hidrógeno o de cloro, y/o los correspondientes compuestos etilén-

m/c

26.7.73
H.M.C.

416604



cos que se pueden derivar formalmente de él por deshidrocloración.

4^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 3^a, en el que la reacción se efectúa en presencia de sim-tetracloroetano.

5 5^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 3^a, en el que la reacción se efectúa en presencia de tetracloroetileno.

6^a.-- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente se emplea en cantidades de 1 a 20 moles por mol del hidropéroxido usado.

7^a.-- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usan como compuestos etilénicamente insaturados, alquenos que tienen de 3 a 12 átomos de carbono o alquenos sustituidos con halógeno que tienen 3 ó 4 átomos de carbono por molécula.

8^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 7^a, en el que se usa cloruro de alilo como alqueno sustituido con halógeno.

9^a.-- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa como hidropéroxido orgánico un hidropéroxido de alcohol terciario.

10^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 9^a, en el que se usa como hidropéroxido de alcohol terciario

MCE

416604



rio, hidroperóxido de butilo terciario.

11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa como catalizador oxido de titanio sobre un soporte de sílice.

5 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que se usa como catalizador molibdeno hexacarbonilo.

10 13ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente contiene un inhibidor de radicales libres.

14ª.- Un procedimiento para la fabricación de compuestos de oxirano.

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

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

21 A33 15/3

Madrid,

P.A.

Oficina de Elaboración
Por *[Handwritten Signature]*

ME

26.7.73
H.M.C.

- 19 -