

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	449726
	22	FECHA DE PRESENTACION	10 JUL 1975

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
594.837	10 de julio de 1.975	Norteamérica
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar hidroperóxidos.		
71 SOLICITANTE (S)		
HALCON INTERNATIONAL, INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
2 Park Avenue, New York, New York 10016, EE.UU. de A.		
72 INVENTOR (ES)		
Mitchell Becker.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

Esta invención se relaciona con la preparación de hidroperóxidos mediante reacción de un hidrocarburo con oxígeno molecular y, más particularmente, se relaciona con la preparación de hidroperóxidos a partir de alcanos, cicloalcanos y aralcanos terciarios.

5

La preparación de hidroperóxidos por reacción de hidrocarburos adecuados con oxígeno molecular, es una reacción bien conocida que se ha discutido extensivamente, por ejemplo, en "Organic Peroxides" por E.G.E. Hawkins (D. Van Nostrand Company, Inc., 1961) y en "Organic Peroxides" (3 vols. editado por Daniel Swern (Wiley-Interscience, 1970, 1971 y 1972). Una aplicación particularmente importante de esta reacción, desde un punto de vista comercial, es la preparación de hidroperóxidos que se utilizan para la epoxidación de olefinas, especialmente alquenos, tal como propileno, para formar compuestos de oxirano, tal como óxido de propileno. Para esta finalidad, los alcanos terciarios, tal como isobutano, y los aralcanos, especialmente etilbenceno y cumeno, así como los cicloalcanos, tal como ciclohexano, son particularmente unas alimentaciones de hidrocarburo adecuadas. Las reacciones de epoxidación de éste tipo, que generalmente se efectúan en presencia de catalizadores adecuados, se describen por ejemplo en las patentes USA de Kollar Nos. 3.350.422 y 3.351.635, las cuales se incorporan aquí con fines de referencia. En una planta comercial típica, la preparación del hidroperóxido y la reacción del hidroperóxido con la olefina, para producir el compuesto de oxirano deseado, constituyen parte de un sistema integrado en el cual varios componentes de las mezclas de reacción se hacen circular o reciclar para su reutilización. Esto es particularmente cierto en relación con el hidrocarburo

10

15

20

25

30

que se suministra a la reacción de oxidación en la cual se forma el hidroperóxido. Según una operación típica, solamente una porción de hidrocarburos se convierte al hidroperóxido. Como resultado, esta presente hidrocarburo sin reaccionar en el sistema y, por razones económicas evidentes, deberá ser reciclado eventualmente, junto con hidrocarburo de reposición fresco, para la alimentación de la zona de oxidación.

Sin embargo, se ha encontrado que la reacción de oxidación es particularmente sensible a la presencia de contaminantes en el hidrocarburo reciclado, si bien no se conoce del todo la naturaleza exacta de los contaminantes. Se ha observado que tales contaminantes pueden tener un efecto adverso notable sobre la selectividad de la reacción de oxidación en favor de los hidroperóxidos deseados, así como sobre la velocidad de reacción. En adición, el problema de asegurar una velocidad adecuada y una selectividad suficiente, es particularmente serio en el caso de hidrocarburos secundarios, es decir hidrocarburos que tienen un átomo de carbono secundario, tal como etilbenceno, y en el caso de cicloalcanos, tal como ciclohexano, puesto que el correspondiente hidroperóxido tiende a ser menos estable que los hidroperóxidos formados a partir de hidrocarburos terciarios, es decir hidrocarburos que tienen un átomo de carbono terciario, tal como cumeno.

De este modo, es bien conocido que en el curso normal de una reacción de oxidación de éste tipo, utilizando solo hidrocarburo fresco, la selectividad tiende a disminuir a medida que aumenta la conversión bajo una operación normal, es decir a medida que reacciona más hidrocarburo y aumenta la concentración del hidroperóxido en la mezcla de reacción. Por consiguiente, existe una relación normal entre estos dos facto-

res. Sin embargo, cuando se emplea hidrocarburo de reciclaje que contiene contaminantes, la selectividad se desvía de ésta norma y es consistentemente más baja para una determinada conversión, cuya desviación llega incluso a ser mayor a conversiones incrementadas.

5

Si, por ejemplo, la selectividad normal utilizando etilbenceno fresco como única alimentación de hidrocarburo para la preparación de hidroperóxido de etilbenceno a una concentración de hidroperóxido del 8 %, es del 90,5 %, y la selectividad normal a una concentración de hidroperóxido del 15 %, es del 83 %, se ha observado que cuando la alimentación se altera a 9 partes de hidrocarburo de reciclaje por parte de hidrocarburo fresco, la selectividad a una concentración de hidroperóxido del 8 % disminuye a 86,7 %, es decir una disminución de 3,8 puntos de porcentaje de lo normal, y la selectividad a una concentración del 15 % en peso disminuye a 73 %, es decir una disminución de 10 puntos de porcentaje de lo normal. Evidentemente, el efecto adverso de los contaminantes llega a ser más pronunciado a medida que aumenta la conversión, por lo que las desventajas prácticas son evidentes.

10

15

20

El término "conversión" tal y como aquí se emplea, representa la relación, expresada en una base molar, de:

$$\frac{\text{moles hidrocarburo reaccionado}}{\text{moles hidrocarburo alimentado}} \times 100$$

25

y el término "selectividad" representa la relación, expresada en una base molar, de:

$$\frac{\text{moles hidroperóxido formado}}{\text{moles hidrocarburo reaccionado}} \times 100$$

Por lo tanto, los problemas de velocidad de

reacción y selectividad no surgen solamente como resultado del empleo del hidrocarburo de reciclo, sino que se agraban especialmente cuando se hace funcionar una planta de oxidación a o cerca de la capacidad, es decir cuando se pasan cantidades  
5 aumentadas de oxígeno molecular a través del hidrocarburo y se aumenta la conversión. Se ha observado que dicha operación de capacidad conduce a una selectividad drásticamente reducida en favor del hidroperóxido deseado, tal y como anteriormente se ha indicado, y en una producción aumentada de subproductos de reacción, predominantemente alcoholes y cetonas. En  
10 el caso de la producción de hidroperóxido de etilbenceno, por ejemplo, estos subproductos incluyen alcohol alfa-metilbencílico y acetofenona. Igualmente, se ha observado una disminución significativa en la velocidad de reacción.

15 Se han propuesto diversas técnicas para promover la oxidación de hidrocarburos en favor de la producción de hidroperóxidos, habiendo implicado muchas de éstas propuestas la adición, al sistema de oxidación, de cantidades sustanciales de aditivos, que se han caracterizado diversamente como "catalizadores" o "inhibidores" o "promotores" o "estabilizadores".  
20 De éste modo, la patente USA No. 2.798.096 de Baumgartner describe el empleo de un pirofosfato como catalizador y la patente USA No. 3.816.540 de Barone et al añade también ciertos pirofosfatos u otros polifosfatos al sistema de reacción. La patente  
25 te USA No. 2.820.832 de Berneis propone el empleo de una sal de cobre o sal de plata para mejorar la reacción de oxidación. La patente USA. No. 2.897.239 de Rovelli emplea carbonato cálcico. La patente USA No. 3.647.886 de Mead et al utiliza KF. La patente USA No. 3.833.663 de McAvoy propone la adición de fluoruros de metales alcalinos y alcalinotérreos y la patente USA  
30

No. 3.187.055 de Armstrong et al proporciona la presencia, de la mezcla de reacción de oxidación, de carbonatos, hidróxidos, óxidos y fosfatos normales o amoniaco. La patente USA No. 2.867.666 de Erickson et al emplea carbonatos de metales alcalinos y carbonatos u óxidos de metales alcalinotérreos, pero establecen que las bases fuertes, tal como hidróxido sódico no son adecuadas. La patente USA No. 3.839.461 de Aoshima et al añade sales de ciertos ácidos grasos. La patente USA No. 2.655.545 de Binning emplea metales de transición tales como hierro, cobalto, níquel, cobre, lantano, plomo, talio, cerio y manganeso, mientras que la patente USA No. 2.749.368 de Fortuin et al propone el empleo de cobre, plata y oro o sus aleaciones.

Algunas propuestas anteriores han implicado el empleo de diversos agentes alcalinos para neutralizar los ácidos del sistema o para controlar el pH. Tales empleos vienen ejemplificados por Whitfield U.S. 2.973.310, Armstrong et al U.S. 2.632.772, Dougherty U.S. 2.790.004 y Shiffler et al U.S. 2.829.173.

Si bien estos diversos aditivos conocidos en la técnica, tales como los mencionados anteriormente, funcionan aparentemente para mejorar la reacción de un modo o de otro cuando se utilizan en cantidades sustanciales en la forma propuesta en la técnica anterior, en un sistema en donde el hidroperóxido se emplea para epoxidar una olefina al objeto de producir un compuesto de oxirano, dichos aditivos introducen una complicación práctica seria ya que causan una precipitación inaceptable del catalizador de epoxidación y una pérdida sustancial concurrente de materiales valiosos. En adición, algunos de los aditivos de la técnica anterior introducen iones

en el sistema que no pueden ser tolerados generalmente en el ambiente de la epoxidación.

5 Los aditivos que así son introducidos en la mezcla de oxidación de acuerdo con las enseñanzas de la técnica anterior deben, por consiguiente, ser separados en una gran medida antes del empleo del hidropéroxido, para reducir en lo máximo posible su efecto adverso en las reacciones ulteriores a la oxidación de formación del hidropéroxido.

10 Igualmente, se ha propuesto "lavar" el hidrocarburo después de la separación del efluente de oxidación y/o después de la separación del efluente de epoxidación, con diversas soluciones alcalinas con el fin de purificar el hidrocarburo reciclado y mejorar de éste modo la reacción de oxidación separando al menos alguno de los contaminantes que  
15 tienden a tener un efecto adverso sobre la oxidación. Estas técnicas, tal y como son ejemplificadas por Shinohara U.S. 3.592.857, Pell et al U.S. 3.439.001 y Bonmart et al U.S. 3.510.526, si bien tienen efectos beneficiosos, pueden ser algo erráticas en su acción y causar fluctuaciones en la oxidación, además de implicar evidentemente operaciones adicionales que complica el proceso global, requieren equipos especiales, necesitan costos de reactivos sustanciales y presentan problemas de distribución, al igual que los procedimientos que son necesarios para separar los catalizadores,  
20 inhibidores, promotores y similares añadidos, como anteriormente se han mencionado, y propuestos por la técnica anterior.

Consecuentemente, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso mejorado para la oxidación de hidrocarburos para producir hidropéroxidos.

30 Otro objeto de la invención es proporcionar un

procedimiento del caracter, indicado que no causa un efecto adverso sobre la ulterior reacción de los hidroperóxidos con olefinas para producir compuestos de oxirano.

De acuerdo con la invención, se ha descubierto que las velocidades de oxidación pueden ser aumentadas, la selectividad a hidroperóxido puede ser mejorada, el efecto adverso de contaminantes puede reducirse al mínimo y el hidroperóxido resultante puede emplearse fácilmente en una reacción de epoxidación, sin pérdida de catalizadores valiosos de epoxidación, si en la alimentación de hidrocarburo a la reacción de oxidación se incorpora una cantidad muy pequeña, controlada, de hidróxido sódico, hidróxido potásico o una sal de sodio o potasio. En general, la sal puede ser caracterizada por tener una solubilidad en el medio de reacción tal que las pequeñas cantidades indicadas más adelante se encontrarán en forma solubilizada. Preferiblemente, la sal es de reacción alcalina, por ejemplo proporciona una reacción alcalina en solución acuosa. Ejemplos de tales sales son los fosfatos, carbonatos, alcanolatos con hasta 20 átomos de carbono y similares. Sales típicas incluyen pirofosfato sódico, pirofosfato potásico, fosfato disódico, fosfato dipotásico, carbonato sódico, carbonato potásico, acetato sódico, acetato potásico, neodecanoato sódico, neodecanoato potásico y similares. Se ha descubierto que una cantidad muy pequeña, correspondiente a 0,1-20 ppm, con preferencia 0,2-10 ppm y más adecuadamente 0,5-2 ppm, basado en la alimentación de hidrocarburo, de sodio como hidróxido sódico, o una sal de sodio, y 0,17-34 ppm, preferiblemente 0,34-17 ppm y más adecuadamente 0,85-3,4 ppm, basado en la alimentación de hidrocarburo, de potasio como hidróxido potásico o una sal de potasio, resultan sorprendentemente eficaces para

llevar a cabo esta combinación favorable de resultados deseados. Lo que es particularmente sorprendente es el hecho de que los compuestos de sodio o potasio, tales como hidróxido o sales de potasio, tienen el efecto beneficioso deseado cuando se utilizan en las cantidades arriba mencionadas, mientras que compuestos de otros metales alcalinos, tales como hidróxido de litio o fosfato de litio, no tienen acción medible alguna sobre la velocidad de reacción, selectividad de hidrocarburo y efecto de contaminantes. En otras palabras, se ha descubierto que unos cuantos aditivos y reactivos seleccionados, conocidos ya por la técnica anterior, pueden usarse eficazmente para resolver los problemas prácticos importantes discutidos anteriormente, en el caso de que dichos aditivos y reactivos se utilicen en cantidades controladas muy pequeñas que son sustancialmente inferiores en magnitud a las cantidades propuestas hasta el presente. Realmente, el tratamiento es tan eficaz que el benceno reciclado contaminado puede comportarse mejor que el hidrocarburo fresco (no tratado según la invención) en términos de selectividad y velocidad de reacción. Sorprendentemente, se ha descubierto que la adición de compuestos de sodio o potasio en cantidades muy pequeñas, controladas, según la invención, no solo mejoran el comportamiento del hidrocarburo de reciclado contaminado si no que también mejoran el comportamiento del hidrocarburo fresco o "virgen" en un grado muy significativo.

La cantidad de compuesto de sodio o potasio a emplear, se puede incorporar en la alimentación de cualquier modo deseado, pero se ha encontrado que el control óptimo de la pequeña concentración del compuesto de sodio o potasio se consigue de un modo más eficaz añadiendo la cantidad deseada

a la alimentación del oxidador. En función del volumen de hidrocarburo a manejar, el compuesto de sodio o potasio se puede añadir como un sólido, con preferencia finamente dividido, para asegurar una distribución uniforme cuando el hidrocarburo es agitado, o se puede añadir como una solución acuosa. Este último método de adición se prefiere para asegurar el control deseado de la concentración en el bajo valor seleccionado.

A pesar de que el procedimiento de ésta invención no está limitado a ningún procedimiento de oxidación particular para la producción de hidroperóxidos empleando oxígeno molecular, es decir la denominada "auto-oxidación", la oxidación se puede efectuar en cualquier instalación convencional adecuada para las reacciones de oxidación, pudiéndose efectuar la oxidación discontinua o continuamente con igual facilidad, realizándose la formación de los hidroperóxidos normalmente dentro de ciertos parámetros de temperatura, presión y similares, y la invención podrá entenderse más fácilmente describiéndola en conexión con condiciones operativas típicas y con respecto a reactantes y procesos de manipulación de materiales típicos.

Por ejemplo, se puede usar cualquier gas portador de oxígeno en éste procedimiento, a condición de que los gases distintos al oxígeno sean inertes en las condiciones de reacción. El aire es el gas de oxidación preferido a causa de su fácil disponibilidad, pero pueden usarse gases más ricos o más pobres en oxígeno que el aire.

La cantidad de hidrocarburo que debe ser convertida en cualquier oxidación, depende de diversos factores competitivos. A medida que la conversión aumenta por encima

del 20 % del hidrocarburo alimentado, la cantidad de subproductos aumenta rapidamente y el rendimiento de hidropéroxido disminuye en consecuencia. Cuando la conversión es inferior al 5% aproximadamente, se aumenta grandemente el costo de oxidar una unidad de cantidad de hidrocarburo, debido a las necesidades de un reciclo adicional de hidrocarburo.

Las temperaturas a las cuales se oxida el hidrocarburo son de unos 125 a 165°C, siendo la gama preferida de unos 130 a 160°C y siendo más deseable operar en una gama de unos 135 a 160°C. A temperaturas inferiores a 125°C, la velocidad de reacción es indeseablemente baja y las temperaturas superiores a 165°C tienen un efecto adverso sobre la selectividad. Convenientemente, la reacción de oxidación se efectúa bajo condiciones de temperatura programadas en lugar de a una sola temperatura. La formación de subproductos se puede reducir al mínimo si la temperatura de la oxidación se mantiene en un valor inicialmente alto y se disminuye luego durante el curso de la oxidación. Aunque la programación de la temperatura de la reacción requiere un cuidadoso control del proceso, las ventajas globales atribuidas al proceso a causa de los tiempos de reacción reducidos o la formación de subproductos más pequeña, son más que sustanciales. Por lo tanto, y durante aproximadamente una mitad del tiempo de reacción total requerido para convertir el porcentaje deseado de hidrocarburo, la temperatura deberá controlarse en la gama de unos 135 a 165°C. Durante el resto del tiempo de reacción total, la temperatura de reacción deberá mantenerse entre unos 125 y 155°C. Es importante que la temperatura, durante la segunda mitad de la reacción, sea inferior a la temperatura durante la primera mitad de la reacción. Desde luego, es posible reducir

la temperatura de reacción según cualquier velocidad deseada. Solamente es de importancia que la temperatura media, durante la última parte de la reacción, sea inferior a la temperatura de reacción durante la parte primera de la reacción. Acelerando  
5 la velocidad de reacción del hidroperóxido durante la primera parte de la reacción, la solución concentrada de hidroperóxidos mantiene a elevadas temperaturas de proceso durante un periodo más corto, disminuyendo con ello o al menos manteniendo constante la cantidad de formación de subproductos.

10 La presión de reacción puede mantenerse entre la atmosférica y  $70 \text{ kg/cm}^2$  relativos aproximadamente, aunque convenientemente la presión se mantiene entre  $0,7$  y  $14 \text{ kg/cm}^2$  relativos aproximadamente. La oxidación de hidrocarburos es una reacción exotérmica y, naturalmente, es necesario disipar parte del calor. Por lo tanto, es más deseable operar a la  
15 presión adiabática, es decir la presión en la cual todo el exceso de calor producido en la reacción es separado como calor latente de vaporización en el hidrocarburo en ebullición puesto que no existe entonces ninguna necesidad de utilizar  
20 serpentines de refrigeración o recipientes de reacción encamisados con agua u otros tipos de aparatos de disipación de calor, ni existe necesidad de emplear calor neto una vez que la mezcla de reacción se ha puesto a la temperatura deseada y se inicia. La presión adiabática depende de la temperatura de reacción,  
25 cantidad de gas alimentado, temperatura de la alimentación de reactantes, grado de conversión del hidrocarburo, etcétera, y de éste modo, no puede definirse específicamente excepto en relación a éstas variables. Cuando se opera a esta presión, se separa todo el calor de reacción en un condensador de ventilación por cabeza en donde el hidrocarburo en ebullición es  
30

condensado y retornado al recipiente de reacción.

El tiempo requerido para convertir la cantidad deseada de hidrocarburo es del orden de 1/2 a 20 horas, en función de la temperatura mantenida en el reactor y de la presión parcial del oxígeno.

Como ya se ha mencionado, si bien el proceso de esta invención es aplicable a la oxidación a hidroperóxidos de cualquier hidrocarburo elegido, en particular es aplicable a la oxidación de alcanos terciarios, cicloalcanos y aralcanos, para producir hidroperóxidos de fórmula ROOH, en donde R es un radical alquilo, cicloalquilo o aralquilo, sustituido o insustituido. Normalmente, el hidrocarburo que corresponde al radical R puede tener de 4 a 20 átomos de carbono, pero con preferencia tiene de 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de alcanos incluyen isobutano, isopentano, isohexano, 3-metilpentano, isoheptano y 2,3-dimetilbutano. Los aralcanos pueden tener uno o más anillos aromáticos sustituidos con 1 ó más sustituyentes hidrocarburo que pueden contener de 1 a 12 átomos de carbono y pueden ser ramificados o no. Ejemplos de aralcanos típicos incluyen etilbenceno, cumeno, dietilbenceno, pseudocumeno, cimeno, isopropilbenceno, etiltolueno y etilnaftaleno. Los cicloalcanos pueden contener hasta 14 átomos de carbono en uno o más anillo y pueden estar insustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes hidrocarbonados que pueden contener de 1 a 12 átomos de carbono y pueden ser ramificados o no. Cicloalcanos típicos incluyen ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclododecano, metilciclohexano y dimetilciclohexano. Sin embargo, se prefieren ciertos hidrocarburos, particularmente desde un punto de vista comercial, incluyendo estos hidrocarburos, isobutano, etilbenceno, cumeno,

ciclohexano y ciclododecano.

La oxidación anteriormente descrita se produce en una mezcla de oxidación que contiene hidrocarburos sin convertir y productos de reacción, predominantemente en hidropéroxido junto con subproductos o coproductos tales como cetonas, alcoholes, aldehidos, ácidos y agua. Convenientemente, el agua se separa, por ejemplo por decantación. Es posible usar el oxidato formado según el proceso de ésta invención, sin ulterior purificación, en la epoxidación de un compuesto olefínico, pero en general es deseable separar al menos parte y con preferencia la mayor porción de los hidrocarburos sin convertir antes de la etapa de epoxidación. Esto se efectúa fácilmente por destilación. Cuando se trabaja de este modo, se requiere un menor volumen del reactor de epoxidación. El hidrocarburo presente se puede separar de cualquier forma convencional, por ejemplo mediante destilación, después de la reacción de epoxidación, para el recicló a la etapa de oxidación.

La epoxidación utilizando el hidropéroxido así obtenido, se efectúa ventajosamente en presencia de catalizadores de epoxidación, que pueden ser compuestos de Ti, V, Se, Cr, Zr, Nb, Ta, Te, U, Mo, W y Re. Los catalizadores preferidos son compuestos de Mo, Ti, V, W, Re, Se, Nb y Te.

La cantidad de metal en solución, empleado como catalizador en el proceso de epoxidación, puede variar ampliamente, si bien como norma es deseable utilizar al menos 0,00001 moles y con preferencia de 0,002 a 0,03 moles por mol de hidropéroxido presente, pero pueden emplearse cantidades de hasta 1 mol o más por mol de hidropéroxido. Los catalizadores permanecen disueltos en la mezcla de reacción y se pueden volver a utilizar en la reacción después de la separación de

la misma de los productos de reacción. Los compuestos de molibdeno incluyen las sales orgánicas de molibdeno, los óxidos tales como  $\text{Mo}_3\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ , ácido molibdico, los cloruros y oxiclорuros de molibdeno, fluoruro, fosfato, sulfuro de molibdeno y similares. Pueden usarse ciertos hetero-poliácidos conteniendo molibdeno, así como sus sales. Ejemplos incluyen ácido fosfomolibdico y sus sales de sodio y potasio. Igualmente, pueden emplearse compuestos similares o análogos de los otros metales mencionados, así como sus mezclas.

Los componentes catalíticos pueden emplearse en la reacción de epoxidación en forma de un compuesto o mezcla que sea inicialmente soluble en el medio de reacción. Formas solubles ilustrativas de los materiales catalíticos, son los naftenatos, estearatos, octoatos, carbonilos y similares. Pueden usarse también varios quelatos, compuestos de asociación y sales enólicas, por ejemplo, acetoacetatos. Compuestos catalíticos específicos y preferidos de este tipo para utilizarse en la invención, son los naftenatos y carbonilos de molibdeno, vanadio, titanio, tungsteno, renio, tántalo y selenio. Son muy útiles los compuestos alcoxi tales como titanato de tetrabutilo y otros titanatos de alquilo similares.

Las temperaturas que pueden emplearse en la epoxidación pueden variar muy ampliamente en función de la reactividad y otras características del sistema particular. Pueden emplearse temperaturas que oscilan ampliamente en la gama de  $-20$  a  $200^\circ\text{C}$  aproximadamente, convenientemente de  $0$  a  $150^\circ\text{C}$  y con preferencia de  $50$  a  $120^\circ\text{C}$ . La reacción se efectúa bajo condiciones de presión suficientes para mantener una fase líquida. Aunque se pueden emplear presiones subatmosféricas

cas, son más deseables las presiones que oscilan normalmente en la gama comprendida entre la presión atmosférica y 70 kg/cm<sup>2</sup> relativos aproximadamente.

5 Los materiales olefinicamente insaturados que pueden ser epoxidados por el hidroperóxido, incluyen olefinas alifáticas y alicíclicas, sustituidas e insustituidas, que pueden ser hidrocarburos o ésteres o alcoholes o cetonas o éteres o similares. Los compuestos preferidos son aquellos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono aproximadamente, con  
10 preferencia al menos 3 átomos de carbono. Olefinas ilustrativas son etileno, propileno, butileno normal, isobutileno, los pentenos, los metilpentenos, los hexenos normales, los octenos, los dodecenos, ciclohexeno, metilciclohexeno, butadieno, estireno, metilestireno, viniltolueno, vinilciclohexeno, los fenilciclohexenos y similares. Se pueden usar olefinas  
15 que tienen sustituyentes halógeno, oxígeno, azufre y similares. Dichas olefinas sustituidas son ejemplificadas por alcohol alílico, alcohol metálico, ciclohexanol, éter dialílico, metacrilato de metilo, oleato de metilo, metilvinilcetona, cloruro de alilo y similares. En general, todos los materiales  
20 olefínicos epoxidados por métodos anteriormente utilizados, pueden ser epoxidados según el presente procedimiento, incluyendo polímeros olefinicamente insaturados.

25 Las olefinas inferiores que tienen 3 ó 4 átomos de carbono aproximadamente en la cadena alifática, son epoxidadas más ventajosamente mediante la reacción con el hidroperóxido, por ejemplo hidroperóxido de etilbenceno. La clase de olefinas denominada normalmente alfa-olefinas u olefinas primarias, se epoxidan también de una forma eficaz  
30 mediante este procedimiento. Se sabe en la técnica que estas

olefinas primarias, por ejemplo propileno, buteno-1, deceno-1, hexadeceno-1, etc., se epoxidan con más dificultad que otras formas de olefinas, excepto el etileno. Otras formas de olefinas que son más fácilmente epoxidadas, son las olefinas sustituidas, alquenos con insaturación interna, cicloalquenos y similares.

En la epoxidación, la relación de olefina a hidroperóxido, puede variar en una amplia gama. Generalmente, se usan relaciones molares de grupos olefínicos a hidroperóxido del orden de 0,5:1 a 100:1, convenientemente de 1:1 a 20:1 y con preferencia de 2:1 a 10:1. En adición, es ventajoso realizar la reacción para conseguir una conversión de hidroperóxido tan alta como sea posible, con preferencia al menos un 50 % y convenientemente al menos un 90 %, consistente con selectividades razonables.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención de una forma más específica y demuestran el efecto de la adición controlada de cantidades muy pequeñas de compuestos de sodio o potasio, en la oxidación de hidrocarburos, para producir hidroperóxido según el proceso de esta invención. El aparato usado en cada caso era una caldera de cristal de 500 ml, dotada con un agitador de cristal "vibro-mezclador", un conducto de suministro de aire en el cual podría introducirse aire y/o nitrógeno, una línea de extracción de muestras, un termómetro y un condensador de reflujo, conectada a una línea de ventilación de presión controlada. La concentración de oxígeno se mide continuamente en el gas de salida para mantener la deseada presión parcial de oxígeno en el sistema. La temperatura de la fase líquida se controla mediante un "reloj térmico" utilizando un manto de calentamiento convencional.

Entre cada uno de los experimentos, en los cuales se añaden los compuestos de sodio o potasio, el sistema se lava con etilbenceno, se seca y se llena entonces con ácido nítrico al 40 %, se calienta a 60-70°C durante 1 hora, se evacua y se lava 6-7 veces con agua destilada. No se observa título alguno de ácido detectable en el lavado final cuando se valora todo el lavado. El sistema se seca entonces y se inunda con etilbenceno antes de cargar los reactantes.

En las oxidaciones a continuación descritas, la alimentación de "reciclo" consiste en etilbenceno obtenido de oxidatos anteriores después del procesado convencional para concentrar el hidroperóxido de etilbenceno separando una porción del etilbenceno (aproximadamente 50%), seguido por epoxidación de propileno utilizando el hidroperóxido concentrado y destilación convencional para separar el etilbenceno restante, combinándose las corrientes de reciclo de etilbenceno con etilbenceno de reposición en una relación en volumen aproximada de 85 partes de reciclo por 15 partes de reposición. Esta mezcla se denominará a continuación etilbenceno de reciclo.

#### EJEMPLO 1

Se llevan a cabo oxidaciones comparativas utilizando el aparato y procedimiento descrito anteriormente. Los experimentos se efectúan con etilbenceno virgen al 100 % como alimentación y con alimentación de etilbenceno de reciclo. La reacción se efectúa a 140°C con una presión parcial de oxígeno de 0,021 a 0,042 kg/cm<sup>2</sup>. La siguiente tabla muestra los datos de estas oxidaciones:

	<u>% EN PESO DE EBHP EN EL EFLUENTE</u>	<u>SELECTIVIDAD EBHP (MOLAR %)</u>		
		<u>Virgen</u>	<u>Reciclo</u>	<u>Diferencia</u>
	8	89,2	86,7	-2,5
	10	86,7	83,9	-2,8
5	12	83,7	80,3	-3,4
	13,5	81,0	77,0	-4,0
	15	78,1	73,0	-5,1
	16	76,0	68,3	-7,7

10 Como puede verse a partir de los datos anteriores, el etilbenceno de reciclo se traduce en una selectividad menor que la conseguida con el etilbenceno virgen, incrementando la diferencia con la conversión.

EJEMPLO 2

15 Se lleva a cabo una serie de experimentos en los cuales se añade sodio como pirofosfato sódico (SPP) a etilbenceno virgen, a un nivel de 1 ppm. Se obtienen los siguientes resultados comparativos:

	<u>% EN PESO DE EBHP EN EL EFLUENTE</u>	<u>SELECTIVIDAD EBHP (MOLAR %)</u>		
		<u>Virgen</u>	<u>Virgen + SPP</u>	<u>Diferencia</u>
	8	89,2	90,5	+1,3
20	10	86,7	88,8	+2,1
	12	83,7	86,8	+3,1
	13,5	81,0	85,0	+4,0
	15	78,1	83,0	+4,9
	16	76,0	81,6	+5,6

25 Es evidente la mejora obtenida como resultado de añadir el pirofosfato. Debe observarse que la acidez en el efluente, a un nivel de EBHP del 16 %, es de 15 meq/kg aproximadamente. El nivel de 1 ppm de sodio como SPP corresponde a un nivel básico de 0,04 meq/kg. Evidentemente, este

nivel de sodio no hace el papel de neutralizar la acidez.

EJEMPLO 3

5 Se lleva a cabo una serie de experimentos en los cuales se introduce sodio como pirofosfato sódico a etilbenceno de recicló, a un nivel de 1 ppm. Se obtienen los siguientes resultados comparativos:

	<u>% EN PESO DE EBHP EN EL EFLUENTE</u>	<u>SELECTIVIDAD EBHP (MOLAR %)</u>		
		<u>Recicló EB</u>	<u>Recicló + SPP</u>	<u>Diferencia</u>
	8	86,7	90,5	+3,8
	10	83,9	88,8	+4,9
10	12	80,1	86,8	+6,5
	13,5	77,0	85,0	+8,0
	15	23,0	83,0	+10,0
	16	68,3	81,6	+13,3

15 Los resultados obtenidos utilizando etilbenceno de recicló con SPP son equivalentes a los obtenidos con etilbenceno virgen y SPP y, naturalmente, significativamente mejores que los datos obtenidos cuando se utiliza etilbenceno de recicló sin aditivo.

EJEMPLO 4

20 Se oxida etilbenceno de recicló con distintos niveles de sodio como SPP, especialmente 0,2, 1, 10 y 20 ppm. A partir de los datos descritos en el ejemplo 3, no se observa diferencia alguna en la selectividad o velocidad.

EJEMPLO 5

25 Se efectúa una comparación de las velocidades relativas de formación de EBHP como una función del tipo de alimentación usada con y sin la adición de SPP. Se obtienen

los siguientes resultados:

	<u>Alimentación</u>	<u>Velocidad (% en peso EBHP formado/Hr.)</u>
	EB virgen:	2,9
	EB Virgen + 1,0 ppm de sodio como SPP	3,5
5	EB de reciclo	2,9
	EB de reciclo + 1,0 ppm de sodio como SPP	3,6

Existe una mejora significativa en la velocidad de formación de hidroperóxido cuando se utiliza el SPP.

EJEMPLO 6

10 Se lleva a cabo un estudio para determinar las velocidades relativas de reacción cuando se utilizan 0,2, 1, 10 y 20 ppm de sodio como SPP en EB de reciclo. Los resultados de estos ensayos demuestran que las velocidades a los tres niveles son similares a las descritas en el ejemplo 5.

EJEMPLO 7

15 Al objeto de afirmar que la velocidad de reacción no es limitada por las características de transferencia de masa del sistema, se estudian varias temperaturas diferentes. Se observan las siguientes velocidades cuando se  
20 utiliza EB de reciclo con 1 ppm de sodio como SPP.

<u>Velocidad (% EBHP/Hr.)</u>	<u>Temp. °C</u>
3,6	140
1,8	130

25 Estos resultados indican que la reacción es normalmente de primer orden y las mejoras conseguidas en las velocidades anteriormente anotadas fueron un resultado de la presencia del SPP.

EJEMPLO 8

Se lleva a cabo una serie de ensayos para determinar el efecto del SPP cuando se utiliza para pasivar las paredes del recipiente de cristal. El recipiente se llena con una solución al 3 % de SPP a 80°C. La agitación se mantiene durante 30 minutos, se evacua el sistema y se seca entonces con nitrógeno, dejando una película de SPP sobre las paredes. Se efectúa una serie de experimentos con etilbenceno de reciclo. Entre los experimentos, el sistema no se limpia. Se obtienen los siguientes resultados:

	<u>Cambio en selectividad</u> (puntos de porcentaje molar)	<u>Velocidad (%EBHP/Hr.)</u>
Ciclo 1	0	3,6
2	-0,7	3,2
3	-5,1	3,0
4	-6,1	2,9

Es evidente que, puesto que el SPP se disuelve en el oxidato, la velocidad y selectividad de ulteriores experimentos se deteriora hasta el cuarto ciclo en donde los datos son comparables a los resultados obtenidos con etilbenceno de reciclo no conteniendo SPP.

EJEMPLO 9

Para determinar el efecto del SPP sobre la velocidad de epoxidación, se utilizan los oxidatos preparados en el ejemplo 4 como alimentación para la epoxidación de propileno en presencia de un catalizador de molibdeno. Las velocidades relativas de la epoxidación son las siguientes:

	<u>Nivel de sodio como SPP en oxidato</u>	<u>Conversión de EBHP después de 60 min. de epoxidación (130°C 20 ppm. Catalizador como Mo.)</u>
	0	98,5
	0,2	98,3
	0,5	99,0
5	1,0	99,3
	10,0	85,2
	20,0	15,3

Es evidente que a niveles por encima de 20 ppm, la masa del catalizador de molibdeno en la epoxidación se precipita por el sodio.

EJEMPLO 10

Se efectúa una serie de experimentos en los cuales al etilbenceno de reciclaje se añade 1,7 ppm de potasio como pirofosfato potásico. Se obtienen resultados comparables a los ejemplos 3 y 5.

EJEMPLO 11

Se efectúa una serie de experimentos en los cuales al etilbenceno de reciclaje se añade 1 ppm de sodio como hidróxido sódico. Se obtienen resultados comparables a los ejemplos 3 y 5.

EJEMPLO 12

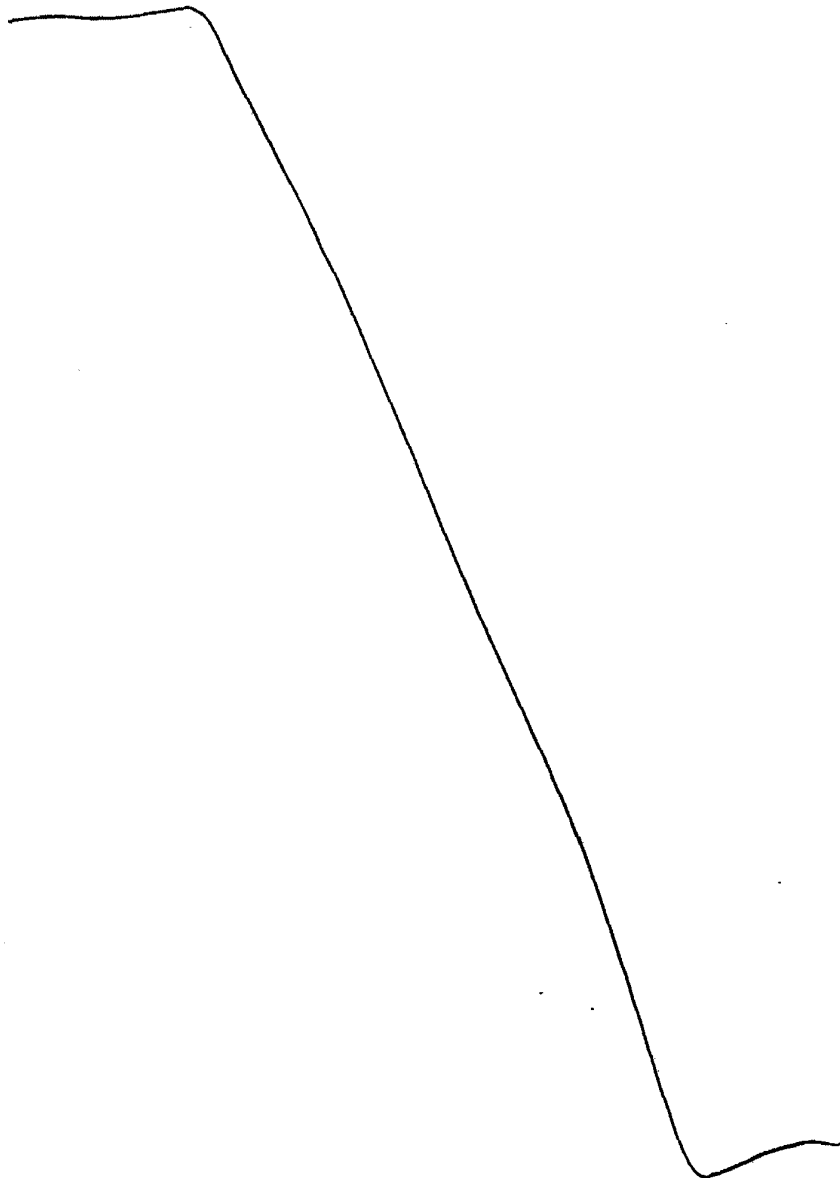
Se efectúa una serie de experimentos en los cuales se añade por separado 1 ppm de sodio como fosfato disódico, acetato sódico y neodecanoato sódico. Se obtienen resultados comparables a los ejemplos 3 y 5.

EJEMPLO 13

Cuando el etilbenceno es sustituido por ciclohexano, con y sin SPP a 1 ppm, pueden obtenerse mejoras relativas en las selectividades y velocidades como se muestra

en los ejemplos 3 y 5.

5                    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.



REIVINDICACIONES

5  
10  
15

1.- Procedimiento para preparar hidroperóxidos mediante oxidación de hidrocarburos, caracterizado porque comprende añadir al hidrocarburo a oxidar una cantidad controlada de un hidróxido o sal de sodio o potasio, en una cantidad de 0,1 a 20 partes por millón de sodio o 0,17 a 34 partes por millón de potasio, con lo cual se incrementa la velocidad de reacción en dicha oxidación y se incrementa la selectividad de dicha oxidación al hidroperóxido, obteniéndose un hidroperóxido que se puede utilizar directamente y opcionalmente después de la separación de al menos parte del hidrocarburo sin reaccionar, en la epoxidación de olefinas sin causar la precipitación indebida del catalizador de epoxidación con la reducción simultánea de la velocidad de reacción de la epoxidación.

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de sodio es de 0,2 a 10 partes por millón y la cantidad de potasio es de 0,34 a 17 partes por millón.

20

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de sodio es de 0,5 a 2 partes por millón y la de potasio de 0,85 a 3,4 partes por millón.

25

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al hidrocarburo se añade un hidróxido de sodio o potasio.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al hidrocarburo se añade una sal de sodio o potasio.

30

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la sal es un fosfato o un alcanato que

contiene hasta 20 átomos de carbono.

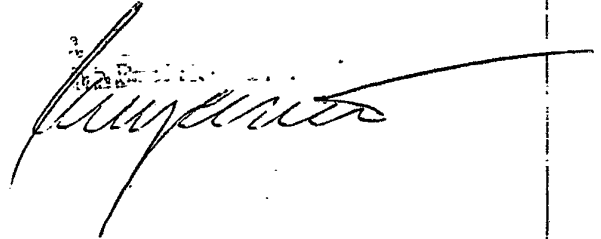
7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo a oxidar comprende hidrocarburo reciclado de una oxidación anterior.

5 8.- Procedimiento para preparar hidroperóxidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid,  
HALCON INTERNATIONAL, INC.

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'L. J. ...', is written over a faint, illegible stamp or printed name. The signature is written in dark ink and extends across the right side of the page.