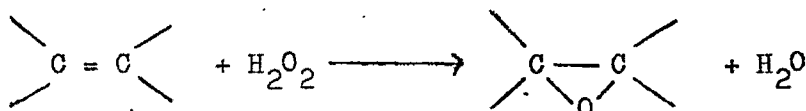




1 La presente invención se refiere a un nuevo procedi-  
miento de epoxidación directa de olefinas en fase líquida  
mediante peróxido de hidrógeno en presencia de un cataliza-  
dor según el esquema reaccional:

5



10

y caracterizado por el hecho de que el agua formada en el  
transcurso de la reacción lo mismo que el agua eventualmente  
introducida con el peróxido de hidrógeno, se elimina conti-  
nuamente del sistema reaccional por destilación, o por des-  
tilación azeotrópica o también por arrastre debido a su úni-  
ca tensión de vapor.

15

Los óxidos de olefinas constituyen una clase de com-  
puestos químicos de una considerable importancia industrial  
tanto por los tonelajes producidos como por sus aplicaciones.

20

El procedimiento de epoxidación más antiguo conocido  
es el procedimiento denominado de la clorhidrina que consis-  
te en hacer reaccionar una olefina con cloro en medio alcali-  
no para obtener una clorhidrina cuya desclorhidratación  
por una base tal como la cal conduce al epóxido. Este proce-  
dimiento utilizado todavía muy ampliamente por el mundo, ya  
no se adapta a la época actual tanto sobre el plano energé-  
tico como sobre el plano ecológico. El rendimiento con rela-  
ción al cloro es medio por una parte y la producción de  
epóxido va acompañada de la de subproductos difícilmente  
valorizables y contaminantes como son los derivados clorados  
orgánicos que corresponden a la olefina utilizada y al clo-  
ruro de cal.

25

30

Un procedimiento mucho más reciente y mucho menos con-

1 taminante pone en juego la epoxidación de una olefina en  
medio orgánico mediante un hidroperóxido en presencia de un  
catalizador. La formación de epóxido va acompañada sin em-  
bargo de la de cantidad equivalente, incluso superior, del  
5 alcohol correspondiente al hidroperóxido de partida, alcohol  
cuya valorización es por lo general difícil y grave de forma  
notable la economía del procedimiento.

La epoxidación de olefinas mediante oxígeno molecular  
ha sido igualmente el objeto de numerosas investigaciones.  
10 Pero se sabe hasta ahora que solo el etileno puede ser epoxi-  
dado con buenos rendimientos, por ejemplo sobre catalizado-  
res a base de plata, pero a esta técnica le falta totalmente  
selectividad cuando se aplica a otras olefinas distintas  
del etileno.

15 El peróxido de hidrógeno constituye en principio un  
reactivo de primera calidad, debido también a su naturaleza  
oxidante y no contaminante. Sin embargo, su reactividad con  
respecto a las olefinas es pequeña por no decir nula, en  
ausencia de un agente de activación. Se han propuesto pues  
20 distintos procedimientos de epoxidación que utilizan por  
ejemplo perácidos tales como los ácidos perfórmico peracéti-  
co o incluso propiónico como en la patente belga No. 838.069.  
Sin embargo, debido también a la inestabilidad de los epóxi-  
dos en medio ácido, tales procedimientos son particularmente  
25 difíciles de realizar.

Se han descrito también diversos procedimientos cata-  
líticos que tienen la ventaja sobre los anteriores de no  
utilizar percompuestos cuya síntesis hace pesado el procedi-  
miento de obtención de epóxidos. Así es como se ha propuesto  
30 la utilización en medio acuoso de óxidos o de oxi-ácidos

1 derivados de metales de transición tales como el molibdeno,  
el tungsteno, el vanadio, el cerio, etc...Estos procedimien-  
tos tampoco son satisfactorios, pues no se obtiene el epóxi-  
do deseado, sino esencialmente el glicol correspondiente.

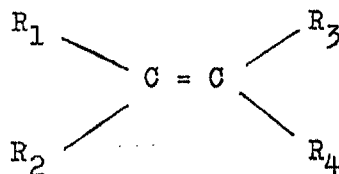
5 También se ha propuesto la utilización de complejos de  
peróxido de estos mismos metales de transición, como en la  
patente francesa 2.082.811 por ejemplo. Estos complejos son  
buenos agentes de epoxidación, pero su regeneración in situ  
es tan problemática que económicamente no se puede conside-  
10 rar ninguna realización industrial.

El objeto de la presente invención es el de propor-  
cionar un nuevo procedimiento catalítico de epoxidación me-  
diante peróxido de hidrógeno que evita los inconvenientes  
citados anteriormente y que se caracteriza por una elevada  
15 selectividad al igual que por una sencillez de utilización  
muy grande con un catalizador que tiene una duración de vida  
muy prolongada.

El procedimiento conforme a la invención es un proce-  
dimiento catalítico realizado en fase líquida, que consiste  
20 en poner en contacto una olefina y peróxido de hidrógeno  
dentro de un disolvente orgánico, en presencia de una canti-  
dad catalítica de un metal de transición de los grupos IV A,  
V A y VI A de la clasificación periódica de los elementos o  
de un derivado mineral u orgánico de estos elementos, y en  
25 unas condiciones de temperatura y presión tales que se proce-  
da a una eliminación continua del agua formada en el trans-  
curso de la reacción o aportada por el peróxido de hidrógeno  
cuando se utiliza en forma de una solución acuosa.

Las olefinas que entran en el marco de la presente  
30 invención responden de un modo preferencial a la fórmula

1 general:



5

10

15

20

25

30

en la cual  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  idénticos o diferentes representan bien sea un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, un radical cicloalquilo ramificado o no que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y que comprende un ciclo bencénico sustituido o no por grupos alquilos; o bien  $R_1$  y  $R_2$  o  $R_3$  y  $R_4$  representan juntos un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene de 3 a 11 átomos de carbono; o bien  $R_1$  y  $R_3$  o  $R_2$  y  $R_4$  representan juntos un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Estos radicales  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  pueden estar eventualmente sustituidos por grupos funcionales estables en el medio reaccional tales como los grupos hidroxil, cloro, fluoro, bromo, yodo, nitro, metoxi, alcoxi amino, carbonilo, ácido, éster, amida, nitrilo, etc... Pueden ser también insaturados, es decir que entran igualmente en el marco de la presente invención las poliolefinas tales como los dienos, trienos, etc.. conjugados o no.

Los compuestos insaturados que puede ser epoxidados por el procedimiento de acuerdo con la invención comprenden a título de ejemplos no limitativos el etileno, el propileno, los butenos, el butadieno, los pentenos, el 1-hexeno, el 3-hexeno, el 1-hepteno, el 1-octeno, el diisobutileno, el 1-noneno, el limoneno, el pineno, el mirceno, el camfeno, el

1 1-undeceno, el 1-dodeceno, el 1-trideceno, el 1-tetradeceno,  
el 1-pentadeceno, el 1-hexadeceno, el 1-heptadeceno, el 1-  
octadeceno, el 1-nonadeceno, el 1-eicoseno, los trimeros y  
5 tetrameros del propileno, los polibutadienos, el estireno,  
el  $\alpha$ -metilestireno, el divinilbenceno, el indeno, el estil-  
beno, el ciclopenteno, el ciclohexeno, el ciclohepteno, el  
cicloocteno, el ciclooctadieno, el ciclododeceno, el ciclo-  
dodecatrieno, el dicitropentadieno, el metilenciclopropano,  
10 el metilenciclopentano, el metilenciclohexano, el vinilciclo  
hexeno, la metilalilcetona, el cloruro de alilo, el bromuro  
de alilo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido  
crotónico, el ácido vinilacético, el cloruro de crotilo, el  
cloruro de metalilo, los diclorobutenos, el alcohol alílico,  
15 el carbonato de alilo, el acetato de alilo, los acrilatos y  
metacrilatos de alquilo, el maleato de dialilo, el ftalato  
de dialilo, los gliácidos insaturados tales como el aceite  
de soja, el aceite de girasol, el aceite de maiz, el aceite  
de algodón, el aceite de oliva, el aceite de ricino, el  
aceite de hígado de bacalao, el aceite de cacahuete, la re-  
20 sina líquida aceitosa, el aceite de sebo, y el aceite de lí-  
no, los ácidos grasos insaturados tales como los ácidos olei-  
co, linolénico, balístico, erúcico, oleosteárico, miristolei-  
co, palmitoleico, licanico, ricinoléico, araquidónico, etc..  
así como sus ésteres.

25 El catalizador utilizado en el marco de la presente  
invención es un metal de los grupos IV A, V A y VI A de la  
clasificación periódica de los elementos que puede ser in-  
corporado bien en forma metálica o en forma de un complejo,  
que corresponde al grado de oxidación cero, bien en forma de  
30 un derivado mineral u orgánico en los cuales se encuentra

1 en un grado de oxidación variable. Los metales preferidos por la Firma solicitante son el molibdeno, el tungsteno, el vanadio, el cromo y el titanio.

5 Entre los derivados minerales de estos elementos, se pueden utilizar los óxidos, los óxidos mixtos, los hidróxidos, los oxiácidos, los heteropoliácidos, sus sales y sus ésteres, las sales derivadas de los hidrácidos y oxiácidos minerales y de los ácidos orgánicos carboxílicos o sulfónicos que no tienen más de 20 átomos de carbono y cuyos aniones son estables en las condiciones de la reacción.

10 Los complejos de estos metales son esencialmente complejos denominados organometálicos en los cuales el elemento de transición se encuentra en un grado de oxidación comprendido entre 0 y +6 y está rodeado de ligantes ya sean orgánicos, minerales, o a la vez orgánicos y minerales.

15 Estos compuestos organometálicos presentan por lo general la ventaja de ser relativamente bastante solubles en medio orgánico de tal modo que el catalizador se utiliza entonces en medio homogéneo. Sin embargo no existe mayor inconveniente con la utilización de un catalizador insoluble, siendo entonces el sistema reaccional heterogéneo, basta con prever una agitación lo suficientemente vigorosa como para asegurar un contacto eficaz entre los distintos participantes de la reacción.

20 A título de ejemplos no limitativos de catalizadores utilizables en el marco de la presente invención, se pueden citar: el molibdeno, el tungsteno, el cromo, el vanadio, el titanio, el zirconio, el niobio, los metales carbonilos  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$ , los óxidos  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{W}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_6$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}$ ,

30

1  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $NbO_2$ ,  $Nb_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ , los sulfuros  $MoS_2$ ,  $MoS_3$ ,  
5  $MoS_4$ ,  $Mo_2S_3$ ,  $Mo_2S_5$ ,  $WS_2$ ,  $WS_3$ ,  $CrS$ ,  $Cr_2S_3$ ,  $V_2S_3$ ,  $V_2S_5$ ,  $ZrS_2$ ,  
10  $TiS$ ,  $TiS_2$ ,  $Ti_2S_3$ , los oxiclорuros de molibdeno, de tungste-  
no, de cromo, de vanadio, de zirconio, de titanio, los fluo-  
ruros, cloruros, bromuros, yoduros, nitratos, sulfatos, fos-  
fatos, pirofosfatos, polifosfatos, boratos, carbonatos, for-  
miatos, acetatos, propionatos, butiratos, isobutiratos, hexa-  
15 noatos, octanoatos, dodecanoatos, naftenatos, estearatos,  
oxalatos, succinatos, glutaratos, adipatos, benzoatos, fta-  
latos, bencenosulfonatos de molibdeno, de tungsteno, de ti-  
tanio, de cromo, de zirconio, de vanadio, complejos tales  
como los acetilacetatos y las ftalocianinas; los ácidos  
molíb dico, tungstico, vanádico, crómico, los heteropoliáci-  
dos correspondientes tales como los ácidos fosfomolíb dico,-  
túngstico, arseno-molíb dico, -túngstico, así como todas las  
sales alcalinas o alcalinotérreas de estos ácidos.

Se entiende que se pueden también utilizar mezclas de  
los catalizadores anteriormente mencionados. También se pue-  
den fijar los catalizadores heterogéneos sobre soportes ta-  
20 les como alúmina, sílice, silicato de alúmina, zeolita o in-  
cluso polímeros de acuerdo con las técnicas conocidas.

El medio reaccional debe ser tal que la solución de  
peróxido de hidrógeno sea completamente soluble en las con-  
diciones de la reacción. En otros términos el sistema con-  
25 forme a la invención solo debe comprender una única fase  
líquida. Además, este medio debe ser tan inerte como sea  
posible con respecto a los reactivos y epóxido formado. La  
reacción puede realizarse en algunos casos poniendo en con-  
tacto los reactivos, es decir la olefina y el peróxido de  
30 hidrógeno, en ausencia de disolvente. Es entonces necesario

1 operar con una relación molar olefina/ $H_2O_2$  lo suficientemen-  
te elevada, por razones evidentes de seguridad, y más parti-  
cularmente comprendida entre 2 y 200. Habitualmente se pre-  
fiere operar dentro de un disolvente o de una mezcla de di-  
5 solventes orgánicos inertes: como por ejemplo los alcoholes  
primarios, secundarios o terciarios que tienen de 1 a 6 áto-  
mos de carbono, tales como el metanol, el etanol, el n-pro-  
panol, el isopropanol, el 1-butanol, el 2-butanol, el ter-  
ciobutanol, el alcohol amílico, el alcohol isoamílico, el  
10 alcohol tercioamílico, el ciclohexanol, el etilenglicol, el  
propilenglicol, el glicerol, etc., los éteres oxidados tales  
como el éter etílico, el isopropiléter, el dioxano, el te-  
trahidrofurano, los oligómeros del óxido de etileno, del  
óxido de propileno; sus éteres como el dimetoxidietilengli-  
15 col, el dietoxietilenglicol, la diglima, etc..., los ésteres  
como los formiatos o los acetatos de los alcoholes o de los  
glicoles usuales. Otros disolventes adecuados son la dime-  
tilformamida, el nitrometano, los fosfatos de trietilo, tri-  
octilo, etilhexilo.

20 El modo operatorio preferido para epoxidar los compues-  
tos olefínicos de acuerdo con el procedimiento de la inven-  
ción consiste en hacer reaccionar el peróxido de hidrógeno  
y la olefina en presencia del catalizador en un disolvente  
destilando continuamente el agua traída por el peróxido de hi-  
25 drógeno así como el agua formada en el transcurso de la reac-  
ción. La temperatura a la cual se realiza la reacción está  
comprendida entre 0 y 120°C y preferentemente entre 70 y  
100°C. De acuerdo con la temperatura elegida y el sistema  
reaccional utilizado (olefina y disolvente), la eliminación  
30 del agua podrá realizarse operando bajo presión reducida

1 cuando se realiza la reacción a baja temperatura o a presión  
atmosférica, o incluso bajo presión cuando se opera en la  
proximidad de los 100° principalmente con olefinas ligeras.  
La presión puede por consiguiente variar entre 20 mm de mer-  
5 curio y 100 barías si es necesario.

La eliminación del agua puede realizarse por simple des-  
tilación si los puntos de ebullición de la olefina, del di-  
solvente y del epóxido se prestan a ello. Se puede también  
realizar una destilación azeotrópica bien sea aprovechando  
10 el hecho de que existe un azeotropo entre el agua y la olefi-  
na utilizada, o bien incorporando al medio un codisolvente  
que presenta esta propiedad. A título de ejemplos de codi-  
solventes se puede citar el benceno, el tolueno, el n-penta-  
no, el ciclohexano, el anisol. Por último se puede arrastrar  
15 el agua por el hecho de su tensión de vapor a una temperatu-  
ra dada por el paso continuo de un gas en el medio reaccional,  
pudiendo este gas ser la olefina propiamente dicha en el  
caso de olefinas ligeras.

La elección de la temperatura de reacción depende na-  
20 turalmente de la estabilidad del peróxido de hidrógeno en el  
medio reaccional seleccionado. Para operar a temperatura ele-  
vada (80-120°) es preferible optar por un medio ácido. Sin  
embargo debido a la inestabilidad de los epóxidos en este  
tipo de medio, es ventajoso introducir en el medio un com-  
25 puesto orgánico o mineral que sirve de tampón tal como una  
amina terciaria, la piridina, los fosfatos alcalinos, los  
acetatos alcalinos por ejemplo.

La duración de la reacción depende de la naturaleza  
del catalizador utilizado, del disolvente y de la olefina  
30 empleada. Puede oscilar entre unos minutos y 100 horas y más.

1 Los reactivos pueden ser utilizados en cantidades equimole-  
culares, pero se puede también utilizar en falta o demasia  
molar de uno u otro de los reactivos. A título indicativo  
se pueden utilizar de 0,1 a 50 moles de olefinas por mol de  
5 peróxido de hidrógeno, pero se utilizaran preferentemente de  
1 a 10 moles.

El catalizador se utiliza a razón de 0,0001 a 1 átomo  
gramo de metal por mol de peróxido de hidrógeno. Se prefiere  
sin embargo una relación molar comprendida entre 0,001 y 0,1  
10 átomo gramo por mol de peróxido de hidrógeno empleado.

La cantidad de disolvente o de mezcla de disolventes  
está determinada por la cantidad necesaria para mantener una  
sola fase líquida y evitar todos los fenómenos de separación.  
Se sitúa corrientemente entre el 25% y 55% del volumen total  
15 del medio reaccional.

Los reactivos pueden ser utilizados bajo su forma co-  
mercial habitual. El peróxido de hidrógeno en particular,  
puede ser utilizado en forma de soluciones acuosas comercia-  
les que oscilan del 30 al 70% en peso. Sin embargo, teniendo  
20 en cuenta el hecho de que el procedimiento de acuerdo con la  
invención implica una eliminación continua del agua presente  
en el medio reaccional, se entiende que la utilización de  
soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno que titulan más  
del 70% en peso y principalmente del 85 al 95% en peso es la  
25 que se recomienda. Resulta entonces preferible disolver pre-  
viamente el peróxido de hidrógeno concentrado en el disolven-  
te del medio reaccional y operar así con soluciones orgáni-  
cas diluidas, por razones evidentes de seguridad.

Los siguientes ejemplos ilustran de forma no limitati-  
va la presente invención. La selectividad se define como el  
30

1 número de moles de epóxidos formados con relación al número de moles de agua oxigenada que ha reaccionado.

Ejemplo 1

5 En un reactor de 500 cm<sup>3</sup> provisto de agitación magnética y de un refrigerante a reflujo provisto de un serpentín, se introducen 41 g de alcohol amílico, 0,05 g de óxido de molibdeno de fórmula MoO<sub>3</sub>, 0,3 g de fosfato disódico Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> y 41 g de ciclohexeno (0,5 moles). Se lleva esta mezcla a la temperatura de ebullición del ciclohexeno 81°C y se introducen en 12 minutos 5,7 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30% en peso (0,05 moles). Se deja reaccionar durante dos horas eliminando continuamente agua por destilación azeotrópica con el ciclohexano, manteniéndose la temperatura entre 80 y 90°C. Se observa entonces que en el medio quedan 0,012 moles de peróxido de hidrógeno mientras que se dosifica por cromatografía en fase gaseosa 0,024 moles de epóxido de ciclohexeno, lo cual corresponde a un porcentaje de conversión del peróxido de hidrógeno del 76% para una selectividad del 63%.

20 Ejemplo 2

Se repite el ejemplo 1, pero sustituyendo el catalizador por 0,1 g de acetilacetato de molibdilo. Después de dos horas de reacción, se dosifican químicamente 0,014 moles de peróxido de hidrógeno y por cromatografía en fase gaseosa 25 0,034 moles de epóxido de ciclohexeno, lo cual corresponde a un porcentaje de conversión del peróxido de hidrógeno del 72% para una selectividad del 94%.

Ejemplo 3.

30 En un reactor de acero inoxidable con un volumen útil de 3 litros, se introducen 200 cm<sup>3</sup> de alcohol amílico, 5 g

1 de acetilacetato de molibdato, así como 5 g de fosfato di-  
sódico  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Se cierra el reactor y se introduce en el  
por mediación de una bomba 420 g de propileno líquido (10  
5 moles). Se lleva esta mezcla a  $85^\circ$  y se mantiene a esta tem-  
peratura. El propileno entra en ebullición bajo 40 barías y  
se regula el calentamiento con el fin de destilar 12,6 moles  
/h de propileno. Se introducen entonces con ayuda de bombas  
dosificadoras 48,5 g/h de una solución acuosa de peróxido  
10 de hidrógeno al 70% en peso (1 mol) así como 533 g/h de pro-  
pileno (12,7 moles/h). El agua introducida, al igual que el  
agua de la reacción y el óxido de propileno formado son a-  
rrastrados por la corriente gaseosa de propileno destilante  
y se condensan en un condensador a  $0^\circ$ . Se recogen así 81,7  
15 g/h de una solución acuosa de óxido de propileno que oscila  
en el 60,3% en peso. Lo cual corresponde a un rendimiento  
en óxido de propileno del 85% con relación al peróxido de  
hidrógeno utilizado.

#### Ejemplo 4

20 En un reactor de vidrio de 300  $\text{cm}^3$  se colocan sucesi-  
vamente 41 g de alcohol amílico, 82 g de ciclohexeno (1 mol)  
así como 0,1 g de acetilacetato de vanadilo y 0,1 g de  
fosfato disódico. Se lleva a la temperatura de ebullición  
del ciclohexeno  $81^\circ\text{C}$ , y se introducen progresivamente 2,5 g  
25 de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 67,4% en  
peso (0,050 moles). Se deja reaccionar durante una hora eli-  
minando continuamente agua por destilación azeotrópica con  
el ciclohexeno, manteniéndose la temperatura entre los 80 y  
 $90^\circ\text{C}$ . Después de una hora de reacción se dosifica en el me-  
30 dio 0,010 moles de peróxido de hidrógeno no reaccionado así  
como 0,018 moles de epóxido de ciclohexeno. Lo cual corres-

1 de a una conversión del agua oxigenada del 80% y una selecti-  
vidad en epóxido del 45%.

Ejemplo 5.

5 En un reactor de vidrio de 300 cm<sup>3</sup>, se introducen 87 g  
del éter dimetílico del dietilenglicol CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O  
10 CH<sub>3</sub>, 82 g de ciclohexeno (1 mol), 0,2 g de molibdeno hexacar-  
bonilo Mo (CO)<sub>6</sub>, 0,15 g de fosfato disódico y 6,6 g de epóxi-  
do de ciclohexeno (0,068 moles). Se lleva a la temperatura  
de ebullición del ciclohexeno 81°C, luego se introduce en me-  
15 dia hora 2,81 g de una solución acuosa de peróxido de hidró-  
geno al 70% en peso (0,058 moles) disueltos en 20 g de disol-  
vente eliminando continuamente agua del medio reaccional por  
destilación azeotrópica con el ciclohexeno. Al final de la  
adición, se dosifica en el medio reaccional 0,006 moles de  
peróxido de hidrógeno y 0,115 moles de epóxido de ciclohexe-  
no. Ello corresponde a una conversión del 89,7% del peróxido  
de hidrógeno para una selectividad del 87%.

Ejemplo 6. (Ejemplo no comparativo no conforme al invento)

20 Se opera como en el ejemplo 2, pero sin eliminar el  
agua introducida con el peróxido de hidrógeno y formada en  
el transcurso de la reacción. Después de 2 horas de reacción  
a 88° se comprueba por dosificado yodométrico que no quede  
más peróxido de hidrógeno en el medio reaccional y se dosifi-  
ca por cromatografía en fase vapor 1,2 g de epóxido de ciclo-  
25 hexeno, lo cual corresponde a una selectividad del 26% para  
un porcentaje de conversión del peróxido de hidrógeno del  
100%.

Ejemplo 7.

30 Se colocan en el reactor 82 g de ciclohexeno (1 mol),  
62 g de éter monoetílico del dietilenglicol, 0,2 g de fosfa-  
to disódico así como 0,2 g de molibdeno metálico en polvo.

1 Se lleva a reflujo esta mezcla, luego se introduce en 40 mi-  
nutos una solución de 2,6 g de peróxido de hidrógeno 70%  
(0,054 moles) en 13,5 g de etermonoetilico del dietilengli-  
col. El agua del medio reaccional es eliminada permanente-  
5 mente por destilación azeotrópica. Después de una hora de  
reacción, se dosifica en la mezcla 0,017 moles de peróxido  
de hidrógeno no reaccionado, así como 2,25 g de epóxido de  
ciclohexeno (0,023 moles); lo cual corresponde a una selec-  
tividad del 62% para un porcentaje de conversión del peróxido  
10 de hidrógeno del 68,5%.

Ejemplo 8.

Se repite el ejemplo 7, pero sustituyendo el molibdeno  
por 0,2 g de tungsteno metálico en polvo. Después de 90 mi-  
nutos de reacción, se dosifican en el medio reaccional 0,007  
15 moles de peróxido de hidrógeno no reaccionado así como 2 g  
de epóxido de ciclohexeno (0,021 moles); lo cual correspon-  
de a una selectividad del 44,6% para un porcentaje de con-  
versión del peróxido de hidrógeno del 87%.

Ejemplo 9.

20 Se repite el ejemplo 7, sustituyendo el molibdeno me-  
tálico por 0,2 g de acetilacetato de molibdilo. Después  
de una hora de reacción, se dosifica en la mezcla de reacción  
0,001 mol de peróxido de hidrógeno no reaccionado así como  
4,1 g de epóxido de ciclohexeno (0,042 moles), lo cual co-  
25 rresponde a una selectividad del 79,2% para un porcentaje de  
conversión del peróxido de hidrógeno del 98,2%.

Ejemplo 10.

30 Se colocan en el reactor 82 g de ciclohexeno (1 mol)  
52 g de éter monoetilico del dietilenglicol, 0,2 g de fosfato  
disódico así como 0,175 g de ácido molíbdico de fórmula

1 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 4 MoO<sub>3</sub>. Se lleva esta mezcla a reflujo, luego se  
añaden en 30 minutos una solución de 2,4 g de peróxido de  
hidrógeno 70% (0,049 moles) en 20 g de éter monoetílico del  
5 destilación azeotrópica. Después de una hora de reacción se  
dosifica en el medio reaccional 1 milimol de peróxido de  
hidrógeno no reaccionado así como 4,7 g de epóxido de ci-  
clohexeno (0,048 moles); lo cual corresponde a una selecti-  
10 vidad del 100% para un porcentaje de conversión del peróxido  
de hidrógeno del 97,9%.

Ejemplo 11.

Se repite el ejemplo 10, pero sustituyendo el ácido  
molibdico por 0,359 g de molibdato de ciclohexanodiol  
(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>) MoO<sub>2</sub>, preparado de acuerdo con el método descrito en  
15 Rec. Trav. Chim. PAYS BAS 92, 253 (1973). Después de treinta  
minutos de reacción todo el peróxido de hidrógeno ha sido  
consumido y se dosifica en el medio reaccional 3,3 g de  
epóxido de ciclohexeno (0,034 moles), lo cual corresponde  
a una selectividad del 69,4% para un porcentaje de conver-  
20 sión del 100%.

Ejemplo 12.

Se repite el ejemplo 8 pero sustituyendo el tungsteno  
metálico por 0,2 g de ácido tungstico. Después de treinta  
minutos de reacción, quedan en el medio reaccional 0,004 mo-  
25 les de peróxido de hidrógeno no reaccionado mientras que se  
dosifican 3,8 g de epóxido de ciclohexeno (0,039 moles); lo  
cual corresponde a una selectividad del 78% para una porcen-  
taje de conversión del peróxido de hidrógeno de 92,6%.

Ejemplo 13.

30 Se carga en el reactor 82 g de ciclohexeno (1 mol)

1 47 g de dimetileter del dietilenglicol, 0,2 g de fosfato di-  
sódico así como 0,2 g de acetilacetato de zirconio. Se  
lleva a reflujo y luego se introduce en 1 hora una solución  
de 2,7 g de  $H_2O_2$  70% (0,055 moles), en 20 g de dimetileter  
5 del dietilenglicol. Después de una hora de reacción, se do-  
sifica en el medio 0,011 moles de peróxido de hidrógeno así  
como 0,98 g de epóxido de ciclohexeno (0,01 moles); lo cual  
corresponde a una selectividad del 22,7% para una porcentaje  
de conversión del 80%.

10 Ejemplo 14.

Se ponen en el reactor 82 g de ciclohexeno (1 mol) 47  
g de éter monoetilico del dietilenglicol, 0,2 g de fosfato  
disódico así como 0,2 g de sulfato de molibdeno. Se calienta  
esta mezcla a reflujo, luego se introduce en 30 minutos una  
15 solución de 2,4 g de peróxido de hidrógeno 70% (0,049 moles)  
en 20 g de éter monoetilico del dietilenglicol, eliminándose  
el agua por destilación azeotrópica. Al final de la adición,  
solo quedan vestigios de peróxido de hidrógeno en el medio  
reaccional, mientras que se dosifican 3,3 g de epóxido de  
20 ciclohexeno (0,034 moles); lo cual corresponde a una selec-  
tividad del 69,4% para un porcentaje de conversión del 100%.

Ejemplo 15.

Se repite el ejemplo 14, pero sustituyendo el sulfato  
de molibdeno por 0,2 g de anhídrido crómico  $Cr_2O_3$ . Después  
25 de 90 minutos de reacción, se dosifica en el medio reaccional  
0,003 moles de peróxido de hidrógeno y 0,2 g de epóxido de  
ciclohexeno (0,002 moles); lo cual corresponde a una selec-  
tividad del 4,4% para un porcentaje de conversión del peróxi-  
do de hidrógeno del 93,8%.

30 Ejemplo 16.

1           Se ponen en el reactor 62 g de éter monoetilico del  
diethylenglicol, 82 g de ciclohexeno (1 mol), 2 g de solución  
acuosa de amoniaco al 25% en peso y 0,2 g de óxido de tita-  
nio  $TiO_2$ . Se lleva a reflujo esta mezcla, luego se añade en  
5           30 minutos 2,6 g de peróxido de hidrógeno 70% (0,053 moles)  
en solución en 20 g de éter monoetilico del diethylenglicol.  
El agua se elimina del medio reaccional por destilación  
azeotrópica. Después de 6 horas de reacción se dosifica en  
el medio 0,031 moles de peróxido de hidrógeno no reaccionado  
10          así como 0,6 g de epóxido del ciclohexeno (0,006 moles); lo  
cual corresponde a una selectividad del 27,3% para un porcen-  
taje de conversión del peróxido de hidrógeno del 41,5%.

Ejemplo 17.

15           Se repite el ejemplo 16, pero sustituyendo el óxido  
de titanio por 0,2 g de óxido de niobio  $Nb_2O_5$ . Después de 6  
horas de reacción se dosifican en el medio 0,021 moles de  
peróxido de hidrógeno así como 0,7 g de epóxido de ciclohexe-  
no (0,007 moles); lo cual corresponde a una selectividad del  
21,8% para un porcentaje de conversión del peróxido de hi-  
20          drógeno del 60,3%.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

RELVINDICACIONES

25           1. Procedimiento de epoxidación de una olefina, que  
comprende someter a reacción de epoxidación a una olefina  
con peróxido de hidrógeno a una temperatura de 0°C a 120°C  
en presencia de un catalizador, caracterizado porque se ope-  
ra en fase líquida y se elimina de forma continua, por des-  
tilación o arrastre, el agua introducida con el peróxido de  
30          hidrógeno así como el agua formada en el transcurso de la  
reacción.

1           2. Procedimiento según la reivindicación 1 donde se utiliza como catalizador un metal que corresponde a uno de los grupos IV A, V A, VI A de la clasificación periódica de los elementos.

5           3. Procedimiento según la reivindicación 1 donde se utiliza como catalizador un derivado mineral o un complejo mineral u orgánico de un metal correspondiente a los grupos IV A, V A o VI A de la clasificación periódica de los elementos.

10          4. Procedimiento según la reivindicación 2 donde se utiliza como catalizador el molibdeno o el tungsteno.

5. Procedimiento según la reivindicación 3 donde se utiliza como catalizador un derivado mineral o un complejo mineral u orgánico de molibdeno o de tungsteno.

15          6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el catalizador utilizado se fija a un soporte mineral u orgánico.

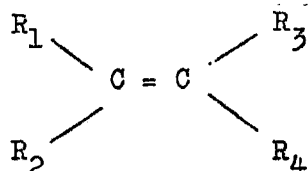
20          7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 donde se opera en presencia de disolvente o de una mezcla de disolventes orgánicos inertes con respecto a los reactivos utilizados en el cual el peróxido de hidrógeno es soluble en las condiciones de la reacción.

25          8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 donde el disolvente o la mezcla de disolventes orgánicos utilizados corresponden al grupo de los éteres óxidos, alcoholes, polioles, éteres o ésteres de alcoholes y de polioles.

30          9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8 donde el disolvente o la mezcla de disolventes orgánicos utilizados corresponden al grupo constituido por los oligóme-

1 ros del óxido de etileno o del óxido de propileno, los éte-  
res metílico o etílico correspondientes, los ésteres corres-  
pondientes y más particularmente los formiato, acetato o pro-  
pionato.

5 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones  
1 a 9 donde la olefina utilizada responde a la formula ge-  
neral:



15 en la cual  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  idénticos o diferentes represen-  
tan bien sea un átomo de hidrógeno, un radical alquilo li-  
neal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, un  
radical cicloalquilo ramificado o no que tiene de 3 a 12  
átomos de carbono, un radical hidrocarbonado que tiene de 6  
a 12 átomos de carbono y que comprende un ciclo bencénico  
sustituido o no por grupos alquilos; o bien  $R_1$  y  $R_2$  o  $R_3$  y  
20  $R_4$  representan juntos un grupo alquileno lineal o ramificado  
que tiene de 3 a 11 átomos de carbono; o bien  $R_1$  y  $R_3$  o  $R_2$  y  
 $R_4$  representan juntos un grupo alquileno lineal o ramificado  
que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; pudiendo estos radi-  
cales  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  o  $R_4$  ser insaturados y/o sustituidos por  
grupos funcionales estables en el medio reaccional tales  
25 como los grupos hidroxilo, cloro, fluoro, bromo, yodo, nitro,  
metoxi, alcoxi, amino, carbonilo, ácido ester, amida, nitrilo,  
etc..

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1  
a 10 donde la olefina utilizada es el propileno.

30 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1  
a 11 donde la temperatura a la cual se realiza la reacción  
se encuentra comprendida entre 70-120°C.

1           13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12 donde se opera a una presión comprendida entre 20 mm de Hg y 100 barías.

5           14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por el hecho de que se utiliza en el reactor de 0,1 a 50 moles de olefinas por mol de peróxido de hidrógeno utilizado.

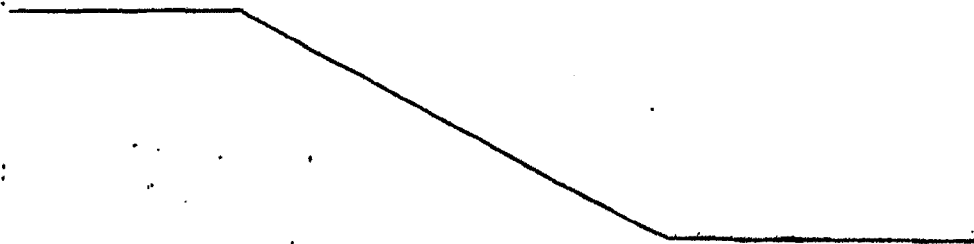
10           15. Procedimiento según la reivindicación 14 donde se utiliza en el reactor de 1 a 10 moles de olefinas por mol de peróxido de hidrógeno utilizado.

15           16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15 donde la cantidad de catalizador utilizada se encuentra comprendida entre 0,0001 y 1 átomo gramo de metal por mol de peróxido de hidrógeno empleado.

20           17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16 donde el peróxido de hidrógeno se utiliza en forma de una solución acuosa cuyo título en peso se encuentra comprendido entre 70 y 95%.

25           18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16 donde el peróxido de hidrógeno se utiliza en forma de una solución orgánica cuyo título en peso se encuentra comprendido entre 1 y 30%.

30           19. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:  
**PROCEDIMIENTO DE EPOXIDACION DE UNA OLEFINA.**

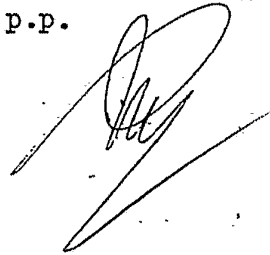


1            Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de ventidos páginas  
mecanografiadas.

5            Madrid, 28 de Noviembre 1.977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30