

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 251**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)

C07D 303/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.04.2016 PCT/US2016/026468**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2016 WO16164595**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2016 E 16718102 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 3283469**

54 Título: **Proceso para formar óxido de propileno a partir de la oxidación de alcohol metil bencílico**

30 Prioridad:

09.04.2015 US 201562145308 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.06.2020

73 Titular/es:

**LYONDELL CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.
(100.0%)**

**1221 McKinney, Suite 700, Lyondellbasell Tower
Houston, TX 77010, US**

72 Inventor/es:

**DANG, VU, A.;
LEYSHON, DAVID, W.;
NAGY, SANDOR y
GREY, ROGER, A.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 769 251 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para formar óxido de propileno a partir de la oxidación de alcohol metil bencílico

5 **Antecedentes de la invención**

I. Campo técnico

La presente invención se relaciona con métodos nuevos para la epoxidación de olefinas.

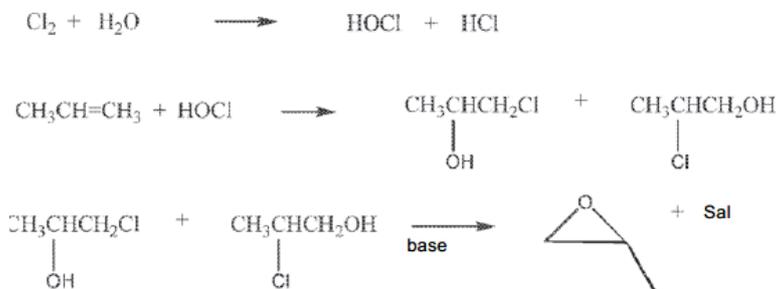
10

II. Descripción de la técnica relacionada

El óxido de propileno es un líquido volátil incoloro que se produce a gran escala industrial. Su aplicación principal incluye la producción de polioles de poliéter para uso en la producción de plásticos de poliuretano. En general, se emplean tres procesos comerciales principales para la producción de óxido de propileno. Un proceso se basa en la tecnología de la clorhidrina (Esquema 1). Otro utiliza la epoxidación de propileno con hidroperóxidos. El tercero usa peróxido de hidrógeno para epoxidar propileno.

15

Esquema 1 Procesamiento de clorhidrina en óxido de propileno

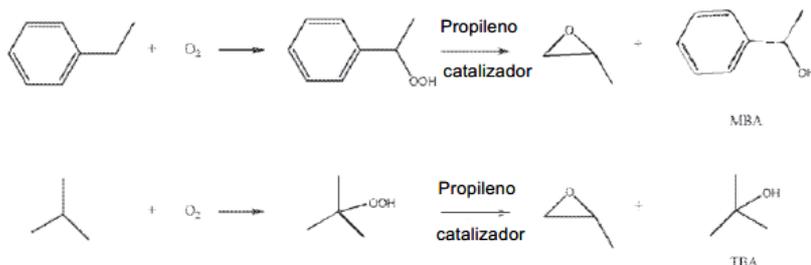


20

La epoxidación de hidroperóxido de propileno exige una oxidación de aire del etilbenceno o del isobutano en una etapa anterior independiente para producir hidroperóxido de etilbenceno o terc-butilhidroperóxido, respectivamente, que luego reacciona con propileno en presencia de un catalizador (como titanio soportado en molibdeno soluble) para producir óxido de propileno y los subproductos, alcohol alfa-metilbencílico (alcohol fenetílico o MBA) y alcohol t-butílico, respectivamente (Esquema 2).

25

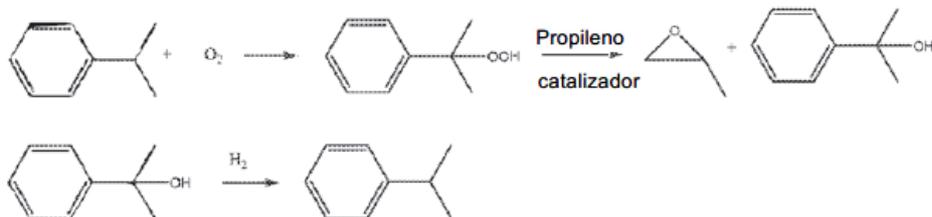
Esquema 2. Epoxidación hidroperóxida de propileno



30

La oxidación de propileno mediante hidroperóxido de cumeno fue comercializada por Sumitomo Chemical. Este proceso también recae dentro de la clase de hidroperóxidos. El hidroperóxido de cumeno se preforma en una etapa independiente (auto-oxidación de cumeno), que es la misma que la de la oxidación de etilbenceno e isobuteno descrita anteriormente, excepto en este caso en que el producto derivado de alcohol cumarílico producido a partir de la epoxidación se convierte nuevamente en cumeno por medio de hidrogenólisis.

Esquema 3. Proceso de PO del cumeno



35

Con el uso de peróxido de hidrógeno, BASF y Dow Chemical desarrollaron un proceso para producir óxido de propileno mediante la oxidación de propileno con peróxido de hidrógeno acuoso en solución de metanol usando catalizadores de silicato de titanio (TS1) en 2009.

En la década del 90 Lyondell Chemical Company desarrolló un proceso para la producción de H₂O₂ mediante la oxidación de alcohol alfa-metilbencílico (alcohol 1-feniletílico o MBA), que incluyó la formación de acetofenona como producto derivado. En ese momento no existían buenos catalizadores para la epoxidación de propileno con peróxido de hidrógeno. Posteriormente, se demostró que TS1 era un catalizador eficiente para la epoxidación de propileno usando H₂O₂, pero necesita un disolvente de metanol para ser efectivo. Como el metanol es una molécula pequeña, reaccionará con óxido de propileno para producir productos derivados indeseables de apertura de anillo como 1-metoxi, 2-propanol o 2-metoxi-1-propanol. Además, el agua, que también se utiliza como codisolvente en la mayoría de los casos, también reaccionará con óxido de propileno para producir propilenglicol como producto derivado. En ambas situaciones, el producto de óxido de propileno se reducirá dadas las reacciones secundarias de la apertura de anillo.

Compendio de la invención

En un aspecto de la presente invención, se proporcionan métodos para preparar óxido de propileno que comprenden:

- (a) La oxidación de alcohol alfa-metilbencílico con aire para formar una primera mezcla de reacción que comprende peróxido de hidrógeno y acetofenona;
- (b) La reacción de propileno con la primera mezcla de reacción en presencia de un catalizador para formar una segunda mezcla de reacción que comprende óxido de propileno;
- (c) La separación de óxido de propileno de la segunda mezcla de reacción para formar una tercera mezcla de reacción;
- (d) El calentamiento de la tercera mezcla de reacción para descomponer peróxido de hidrógeno, a partir del cual se forma una cuarta mezcla de reacción;
- (e) La hidrogenación de la acetofenona en la cuarta mezcla de reacción con hidrógeno para formar una quinta mezcla de reacción que comprende alcohol alfa-metilbencílico; y
- (f) La separación de alcohol alfa metilbencílico de la quinta mezcla de reacción y retornar el alcohol alfa-metilbencílico a la etapa (a).

En algunas realizaciones, la reacción molar entre alcohol alfa-metilbencílico y oxígeno del aire de la etapa (a) oscila entre 1:1 y 10:1. En algunas realizaciones, la reacción de oxidación de la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura entre 100°C y 160°C. En algunas realizaciones, el catalizador es un soporte de titanio en el catalizador de zeolita. En algunas realizaciones, el soporte de titanio en el catalizador de zeolita es un catalizador de TiMWW o un catalizador de TiMWW en capas. En algunas realizaciones, la relación entre propileno y peróxido de hidrógeno en etapa (b) oscila entre 3:1 y 10:1. En algunas realizaciones, la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura entre 20°C y 150°C. En algunas realizaciones, la etapa (b) se lleva a cabo a una presión entre (80 psig) 653 kPa y (800 psig) 5.617 kPa. En algunas realizaciones, la etapa (b) comprende, además, un disolvente. En algunas realizaciones, el disolvente es alcohol alfa-metilbencílico y acetofenona o alcohol t-butílico. En algunas realizaciones, la etapa (b) comprende una relación en peso de alcohol y cetona y peróxido de hidrógeno y agua entre 96:1:2.9:0,1 y 44:44:11.7:0,3. En algunas realizaciones, la etapa (b) comprende llevar a cabo la reacción de epoxidación en presencia de un tampón. En algunas realizaciones, el tampón es un acetato de amonio, fosfato de amonio, o fosfato dihidrógeno de amonio. En algunas realizaciones la separación de la etapa (c) comprende destilar el óxido de propileno de la segunda mezcla de reacción. En algunas realizaciones, se produce la destilación a una temperatura entre 40°C y 170°C. En algunas realizaciones, la etapa (d) se lleva a cabo a una temperatura entre 150°C y 200°C. En algunas realizaciones, la relación molar entre acetofenona e hidrógeno en la etapa (e) oscila entre 1:4 y 10:1. En algunas realizaciones, la etapa (e) se lleva a cabo a una temperatura entre 60°C y 100°C. En algunas realizaciones, la etapa (e) se lleva a cabo a una presión entre 250 psig (1.825 kPa) y 500 psig (3.548 kPa). En algunas realizaciones, la separación de la etapa (f) comprende la destilación del alcohol alfa-metilbencílico de la quinta mezcla de reacción. En algunas realizaciones, la destilación se lleva a cabo a una temperatura entre 50°C y 150°C. En algunas realizaciones, el método comprende, además, el lavado de la quinta mezcla de reacción con una base. En algunas realizaciones, la base es una solución acuosa de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio con una concentración entre un 0,1% en peso y un 25% en peso. En algunas realizaciones, el método comprende, además, reaccionar la quinta mezcla de reacción después de la separación de alcohol alfa-metil bencílico con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación que forma una sexta mezcla de reacción y retornar al menos el alcohol alfa-metilbencílico de la sexta mezcla de reacción a la etapa (a).

Otros objetos, características y ventajas de la presente invención se tornarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Breve descripción de las figuras

Los siguientes dibujos forman parte de la presente memoria descriptiva y se incluyen para demostrar, además, algunos aspectos de la presente invención. Las realizaciones proporcionadas en la presente se pueden entender mejor por

referencia a uno de estos dibujos en combinación con la descripción detallada.

La Fig. 1 brinda un panorama general del proceso de epoxidación. Se conectan etapas opcionales al diagrama a través de flechas de puntos.

5 La Fig. 2 muestra un diagrama de flujo de la configuración de un proceso ejemplar para la puesta en marcha de un reactor.

10 La Fig. 3 muestra un espectro XRD de catalizadores de MWW de titanio que incluyen un catalizador de TiMWW (TiMWW 3D), catalizador de TiMWW en capas no lavadas con ácido (TiMWW-NAW en capas) y un catalizador de TiMWW en capas que ha sido lavado con un ácido (TiMWW-AW en capas).

Descripción detallada de la invención

15 La presente invención proporciona métodos para preparar óxido de propileno que comprenden:

(a) La oxidación de alcohol alfa-metilbencílico con aire para formar una primera mezcla de reacción que comprende peróxido de hidrógeno y acetofenona;

20 (b) La reacción de propileno con la primera mezcla de reacción en presencia de un catalizador para formar una segunda mezcla de reacción que comprende óxido de propileno;

(c) La separación de óxido de propileno de la segunda mezcla de reacción para formar una tercera mezcla de reacción;

25 (d) El calentamiento de la tercera mezcla de reacción para descomponer peróxido de hidrógeno, a partir del cual se forma una cuarta mezcla de reacción;

30 (e) La hidrogenación de la acetofenona en la cuarta mezcla de reacción con hidrógeno para formar una quinta mezcla de reacción que comprende alcohol alfa-metilbencílico; y

(f) la separación de alcohol alfa-metilbencílico de la quinta mezcla de reacción y retornar el alcohol alfa-metilbencílico a la etapa (a).

35 En algunos aspectos, la presente invención se relaciona con una o más de las etapas aquí descritas. En algunas realizaciones, cada una de las etapas se puede tomar de manera individual o las etapas se pueden tomar en su conjunto para formar un proceso completo. Además, en algunas realizaciones, los métodos aquí proporcionados pueden comprender una o más etapas adicionales, como, por ejemplo, el lavado de la quinta mezcla de reacción con una base o la reacción de la quinta mezcla de reacción después de la separación de alcohol alfa-metilbencílico con hidrógeno y un catalizador de hidrogenación, lo que forma una sexta mezcla de reacción para descomponer otros productos derivados como éteres de bis-alfa-metilbencilo para formar más alcohol alfa-metilbencílico. En algunas realizaciones, la sexta mezcla de reacción se vuelve a la reacción de la etapa (a).

40 Una realización que corresponde a un ejemplo no limitante del proceso de reacción completa se diagrama en la FIG. 1. En algunos aspectos, la presente invención presenta un método para preparar óxido de propileno que elimina subproductos como estireno y metil terc-butil éter (MTBE) y minimiza productos derivados como bis-alfa-metilbencil éter (BAMBE) y el producto de apertura de anillo como glicol. En algunas realizaciones, el proceso de reacción también puede tener lugar sin el uso de disolventes adicionales como metanol, lo que deriva en menos cantidad de productos derivados de reacción.

50 I. Proceso general de epoxidación

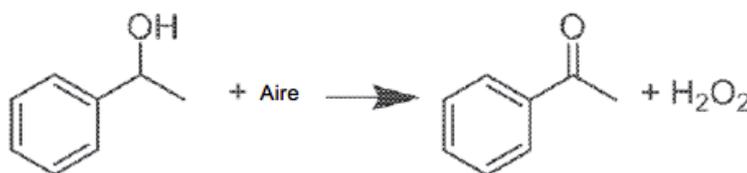
La presente invención proporciona un método para preparar un epóxido de un alqueno. El alqueno es propileno y el epóxido producido es óxido de propileno. El proceso se describe como se muestra en la Fig. 1. En algunas realizaciones, el proceso se puede aplicar a un esquema del reactor en una planta. En otras realizaciones, el proceso se puede aplicar en un único recipiente de reacción. La Fig. 2 muestra un ejemplo de un posible esquema del reactor en un flujograma que se puede aplicar para uso con el método de epoxidación. En el reactor A, se introduce aire mediante una línea de alimentación 1 para oxidar el alcohol alfa-metilbencílico para formar peróxido de hidrógeno y acetofenona. La mezcla de reacción de A se transfiere mediante 2 al reactor de epoxidación B, que contiene un catalizador y alqueno introducidos a través de la línea de alimentación 3. El producido del reactor de epoxidación B se transfiere mediante 4 a una torre de destilación C, donde se remueve el epóxido de la reacción a través de una salida 5. Los materiales restantes se transportan a través de 6 a un reactor de tratamiento térmico D, donde el peróxido de hidrógeno sin reaccionar se descompone térmicamente. La mezcla de reacción se transporta mediante 7. La composición de alcohol alfa-metilbencílico y acetofenona se agrega mediante 16 a un reactor de hidrogenación E1. El gas hidrógeno se agrega al reactor mediante una línea de alimentación 8. Después de la hidrogenación de la mezcla

de reacción, la mezcla de reacción se transporta mediante 9 a un tratamiento cáustico E2. Se incorpora el agente cáustico y los lavados acuosos son removidos del reactor mediante 10. La mezcla de reacción se transporta a través de la línea 11 y hacia una torre de destilación G y el etilbenceno se separa y se coloca a través de la línea 17 en la mezcla de reacción que es transportada a través de la línea de alimentación 7. El alcohol alfa-metilbencílico se separa de la mezcla de reacción y vuelve al reactor de oxidación de aire A a través de la línea de alimentación 13. Los materiales pesados remanentes de la destilación G son transportados a través de la línea de alimentación 12 y se agregan a un segundo reactor de hidrogenación H. El gas hidrógeno se agrega al reactor a través de la línea 15. La mezcla resultante que contiene alcohol alfa-metilbencílico es transportada desde el reactor H a través de la línea 14 nuevamente hacia el reactor de oxidación de aire A.

II. Descripción de las etapas del proceso de epoxidación

A. Oxidación de un alcohol para formar peróxido de hidrógeno

La primera etapa del proceso de epoxidación comprende reaccionar alcohol alfa-metilbencílico en presencia de aire para formar acetofenona y peróxido de hidrógeno. Esta reacción irreversible se muestra en el Esquema 4.



Esquema 4: Oxidación de alcohol alfa-metilbencílico

Se puede proporcionar alcohol alfa-metilbencílico en un suministro de alimentación dentro del reactor de forma que el alcohol alfa-metilbencílico contenga menos que un 1% de agua, menos que 10 ppm de fenol y aproximadamente un 1% de etilbenceno. En algunos aspectos, se proporciona aire u otra fuente de oxígeno al alcohol alfa-metilbencílico dentro del reactor. Dada la reactividad del peróxido de hidrógeno producido, se puede agregar un aditivo a la mezcla de reacción. En algunos aspectos, el aditivo es un pirofosfato de sodio, otro pirofosfato metálico como pirofosfato potásico, pirofosfato de litio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de magnesio, pirofosfato de berilio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, fosfato de litio, o estanato de estaño, u otros agentes quelantes básicos. Sin estar limitados por la teoría, la adición del aditivo también puede mejorar la selectividad del proceso reduciendo la descomposición de H_2O_2 y limitando la formación de productos derivados indeseables como bis-alfa-metil-bencil-éter (BAMBE). En algunos aspectos, la oxidación del alcohol tiene lugar en ciertas condiciones específicas. La reacción comprende el calentamiento de la reacción a una temperatura entre $100^\circ C$ y $160^\circ C$. En algunas realizaciones, la temperatura de la reacción oscila entre $120^\circ C$ y $140^\circ C$. La reacción también comprende una reacción de (2 a 150 psig) 115 a 1.135 kPa. En algunas realizaciones, la presión de reacción oscila entre (20 y 100 psig) 240 y 790 kPa. Además, la reacción puede comprender una velocidad espacial del líquido por hora (LHSV) entre 0,16 y 0,5 hr^{-1} o tiene un tiempo de residencia del líquido entre 2 y 6 horas. En algunas realizaciones, la LHSV es 0,25 hr^{-1} o el tiempo de residencia del líquido es de 4 horas. Finalmente, el aire en la oxidación se puede agregar varias veces a la reacción. En algunas realizaciones, el aire se agrega a la reacción 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8 veces o en algunos de estos puntos diferentes. En algunas realizaciones, el aire se agrega a la reacción 2, 3 o 4 veces o en alguno de estos puntos diferentes. En algunas realizaciones, se agrega aire a la reacción 3 veces o en 3 puntos diferentes.

En algunos aspectos, la reacción de oxidación deriva en la producción de acetofenona y peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, la reacción convierte alcohol alfa-metilbencílico en acetofenona a una tasa de conversión del 10% al 50%. La conversión de alcohol alfa-metilbencílico se mide por la desaparición del alcohol alfa-metilbencílico de la mezcla de reacción final. De manera similar, la conversión del oxígeno se mide por la desaparición de oxígeno de la mezcla de reacción. La selectividad de la conversión de oxígeno se mide en comparación con las impurezas producidas en comparación con la cantidad de oxígeno consumido. De manera similar, la selectividad de MBA se mide respecto de las impurezas generadas en comparación con la cantidad de alcohol alfa-metilbencílico consumido. En algunas realizaciones, más del 80% del alcohol alfa-metilbencílico se convierte en acetofenona y peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, más del 95% de alcohol alfa-metilbencílico se convierte en acetofenona y peróxido de hidrógeno. La conversión de oxígeno en el aire ocurre a más del 80%. En algunas realizaciones, la conversión de oxígeno es mayor que el 90%. En algunas realizaciones, los productos derivados de la reacción incluyen fenol y bis-alfa-metil-bencil éter (BAMBE). En algunas realizaciones, la reacción produce menos de un 2% de alguno de estos productos derivados. En algunas realizaciones, la reacción produce un 1% de BAMBE. En algunas realizaciones, la reacción produce menos del 1% de fenol. En algunas realizaciones, más del 80% de oxígeno se convierte en peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, entre un 40% y un 80% del oxígeno restante se convierte en agua. En algunas realizaciones, el 14% del oxígeno total se convierte en agua.

En algunas realizaciones, la concentración del peróxido de hidrógeno oscila entre un 0,1% y un 90% en peso de

peróxido de hidrógeno en agua. En algunas realizaciones, la concentración de peróxido de hidrógeno oscila entre un 1 y un 10% en peso de peróxido de hidrógeno.

B. Epoxidación de alqueno

La segunda etapa de la reacción comprende transferir la reacción en crudo de A con un alqueno y un catalizador para formar un epóxido. El alqueno es propileno. La mezcla de reacción puede comprender el alcohol sin oxidar, el alcohol oxidado y un agente oxidante. El alcohol presente en la primera etapa es alcohol alfa-metilbencílico (alcohol 1-feniletílico). Adicionalmente, la mezcla de reacción contiene acetona, acetofenona. La reacción de epoxidación se puede llevar a cabo en la fase líquida, CO₂ líquido en la forma subcrítica o supercrítica, hidrocarburos oxigenados que incluyen alcoholes, ésteres, éteres y cetonas, nitrilos hidrocarburo aromático o alifático, agua y/o combinaciones de estos. Los disolventes específicos utilizados en el proceso pueden incluir nitrilos, alcoholes y cetonas. En algunas realizaciones, la reacción de epoxidación comprende una mezcla de disolventes que incluyen mezclas de agua y un disolvente orgánico. Además, se utilizan alcohol alfa-metilbencílico (alcohol 1-feniletílico), ciclohexano, alcohol isopropílico, alcohol terc-butílico, acetonitrilo, dimetoxietano, dimetiletano, glicoléter, dioxano, trioxano, acetofenona, acetona y/o ciclohexanona como disolventes en algunas realizaciones de la presente invención. En la patente de Estados Unidos No. 8,124,555 se describen disolventes adicionales.

La reacción de epoxidación comprende, además, un catalizador. En algunas realizaciones, el catalizador es un catalizador de titanio donde el titanio se impregna en un soporte sólido. El catalizador de titanio puede ser TiMWW o TiMWW en capas donde el titanio se impregna en una zeolita MWW de aluminosilicato. En algunas realizaciones, el catalizador de TiMWW tiene un espectro XRD como se muestra en la Fig. 3. El método de la preparación de un catalizador de TiMWW es conocido por los entendidos en la técnica. En algunos aspectos, la preparación ha sido descrita en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos No. 6,759,540; Wu, et al., 2001; y en las patentes de Estados Unidos 8,124,555 y 8,440,846. El catalizador de zeolita MWW y titanio comprende principalmente titanio, silicio y oxígeno, pero el catalizador también puede incluir boro y/o pequeñas cantidades de hierro, aluminio, sodio, potasio, cobre u otros elementos similares. El post-tratamiento de TiMWW con una plantilla genera TiMWW-AW en capas. El lavado de TiMWW-AW con un ácido produce TiMWW-AW en capas. TiMWW-AW en capas también se puede preparar mediante síntesis hidrotérmica de sílice, tetrabutil ortotitanato y una plantilla en presencia de un agente de cristalización como ácido bórico. Ti-MWW-AW en capas se puede obtener mediante el reflujo de Ti-MWW-AW en capas con una solución de HNO₃ o H₂SO₄. Como el boro es perjudicial para la actividad catalizadora, se suele preferir el método post-tratamiento para la síntesis de Ti-MWW en capas dado que el catalizador contiene cantidades mínimas de boro en la muestra.

Dichos catalizadores de zeolita MWW y titanio pueden tener la fórmula empírica xTiO₂·(1-x)SiO₂, donde x es un numeral entre 0,0001 y 0,5. En algunas realizaciones, x oscila entre 0,01 y 0,125. En otra realización, la relación Si:Ti puede oscilar entre 9,5:1 y 99:1. En algunas realizaciones, la relación puede oscilar entre 9,5:1 y 60:1. En realizaciones particulares, se prevé que se pueden desear los catalizadores MWW ricos en titanio.

El proceso de epoxidación descrito en la presente invención puede usar un catalizador que es un polvo o un sólido con partículas grandes. En algunas realizaciones, el catalizador de zeolita puede tener la forma de un polvo, pero también se contempla que el catalizador de zeolita se puede usar si está pulverizado en seco, granulado o extruido. Además, el catalizador de zeolita también puede incluir un aglutinante antes que el catalizador tenga una forma, se pulverice en seco, moldee o extruya en una forma deseada particular. Por otro lado, el catalizador en algunas realizaciones está en suspensión o en la forma de lecho fijo.

En otra realización, se usa un catalizador de TiMWM en capas para epoxidar el alqueno. Se puede usar un catalizador de TiMWW en capas con una plantilla para preparar el catalizador. Algunos agentes modeladores que se pueden usar en algunas realizaciones son piperidina, hexametilamina y/o hidróxido de adamantil amonio, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio o hidróxido de trimetil-adamantilamonio. En algunas realizaciones, el agente modelador es hexametilamina o piperidina. En una realización, el agente modelador es piperidina. Después de la reacción del catalizador de TiMWW con el agente modelador en algunas realizaciones, el catalizador se lava. En algunos aspectos, los ácidos con los que se puede lavar el catalizador incluyen ácido nítrico, ácido hidroclórico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico y cloruro de amonio. En algunas realizaciones, el catalizador de TiMWW y el catalizador de TiMWW en capas tienen un espectro XRD como se muestra en la Fig. 3.

Asimismo, en algunas realizaciones, la mezcla de reacción puede comprender, adicionalmente, un tampón. Sin estar limitados por la teoría, se cree que la adición del tampón es beneficiosa para aumentar la actividad catalítica, reducir los productos derivados de apertura de anillo o aumentar la especificidad catalítica. En algunas realizaciones, el pH de la solución de tampón oscila entre 3 y 12. En otras realizaciones, el pH de la solución oscila entre 4 y 10 y en realizaciones adicionales, el pH oscila entre 5 y 9. El tampón está compuesto de un catión y un anión. En algunos aspectos, el catión incluye amonio, alquilamonio como tetraalquilamonio o sal de piridinio, metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Algunos ejemplos no limitantes de cationes que se pueden usar en el tampón incluyen NH₄⁺, NMe₄⁺, NBu₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Cs⁺ o Ca⁺⁺. Asimismo, el anión, en algunas realizaciones, incluye fosfato, carbonato,

bicarbonato, carboxilatos, como acetato, ftalato, oxalato o citrato, borato, hidróxido, silicato o aluminosilicato. Algunos aditivos potenciales del tampón incluyen acetato de amonio, benzoato de amonio, acetato de sodio, benzoato de sodio, fosfato dihidrógeno de amonio, fosfato dihidrógeno de sodio, acetato de potasio, benzoato, o fosfato dihidrógeno de potasio. En algunas realizaciones, la etapa de epoxidación incluye la adición de amoniaco o hidróxido de amonio para equilibrar el pH de la reacción. En algunas realizaciones, se agrega tampón a la reacción en una concentración entre 0,0001 M y 1M. En más realizaciones, el tampón se agrega a la reacción en una concentración entre 0,0005 M y 0,3 M.

En algunas realizaciones, la reacción del agente oxidante con el alqueno se ejecuta con una relación molar de alqueno y agente oxidante entre 1:100 y 100:1. En otras realizaciones, la relación molar oscila entre 1:20 y 20:1; 1:5 y 18:1; 1:1 y 15:1 y 3:1 y 10:1. Sin estar limitados por la teoría, se cree que se necesita al menos un equivalente de un agente oxidante para oxidar el alqueno. Aunque se necesita al menos un equivalente del agente oxidante para reaccionar con el alqueno, en algunas realizaciones, se usa más de un equivalente de uno de los materiales para mejorar el rendimiento de la reacción. Además, en algunas realizaciones, la reacción se ejecuta a una presión entre 0,14 y 8,27 MPa (20 a 1200 libras por pulgada cuadrada). En otras realizaciones, la presión de la reacción oscila entre 3,44 y 6,89 MPa (50 a 1000 libras por pulgada cuadrada), 0,55 y 5,52 MPa (80 libras por pulgada cuadrada a 800 libras por pulgada cuadrada) y 0,69 y 3,45 MPa (100 libras por pulgada cuadrada a 500 libras por pulgada cuadrada). Además, la temperatura de reacción se puede modular para mejorar el rendimiento o la selectividad. En algunas realizaciones, la temperatura oscila entre temperatura ambiente y 250°C. En algunas realizaciones, la temperatura oscila entre 20°C y 150°C, 20°C y 100°C y entre 50°C y 80°C. En algunas realizaciones de la presente invención, están presentes alcohol y cetona en una relación en peso de nada de alcohol y 100% de cetona y 100% de alcohol y nada de cetona. Por el contrario, la relación en peso del peróxido de hidrógeno y agua en algunas realizaciones oscila entre 0,1:99,9 y 90:10. En algunas realizaciones, la relación en peso oscila entre 1:99 y 10:90. En algunas realizaciones, la relación en peso del alcohol alfa-metilbencílico y acetofenona y peróxido de hidrógeno y agua de la oxidación en A oscila entre 96:1:2,9:0,1 y 44:44:11,7:0,3 y de 76:18,9:5:0,1 y 54:36:9,7:0,3. En algunas realizaciones, la relación en peso descrita en la presente invención es 64:29:6,3:0,7.

En algunas realizaciones del presente método, se usa un gas portador. Un gas portador adecuado debería ser inerte a las condiciones de reacción. Algunos ejemplos no limitantes de gases portadores incluyen helio, neón, argón, otros gases nobles, nitrógeno, dióxido de carbono o alcanos con entre 1 y 8 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los gases portadores incluyen nitrógeno o un alcano con entre 1 y 4 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el gas portador incluye una mezcla de dos, tres o más gases portadores individuales. Además, cuando el alqueno es propileno, y el gas portador es propano, en algunas realizaciones, la adición del gas portador debe ser controlada y agregada en puntos de tiempo específicos.

En algunas realizaciones de la presente invención, el método se utiliza en un proceso continuo o semicontinuo en lote con la selección apropiada del recipiente de reacción. Un recipiente de reacción adecuado incluye a modo no taxativo un reactor de lecho fijo, de lecho transportado, de lecho fluidizado, de suspensión agitada o CSTR.

En algunas realizaciones, el orden de adición de los materiales de reacción puede alcanzar una eficacia alta y selectividad de productos. En algunas realizaciones del método, el catalizador se agrega, en primer lugar, a la mezcla en crudo de la sección A de la presente invención. Finalmente, en algunas realizaciones, se agrega un tampón de manera opcional a la mezcla de reacción. En algunas realizaciones, la mezcla en crudo de A también se purifica antes de agregar la mezcla a la reacción.

Se ha demostrado que TiMWW es un catalizador de epoxidación efectivo en disolventes distintos de metanol. El catalizador tiene una buena actividad y selectividad para la epoxidación de propileno con peróxido de hidrógeno en disolventes de molécula grande como terc-butanol (TBA), alcohol alfa-metilbencílico o acetofenona. Cuando se usan disolventes de molécula grande como el disolvente para la reacción, se forman cantidades más pequeñas y mínimas de productos de apertura de anillo. Además, la adición de una pequeña cantidad de tampón mejora, además, la actividad y la selectividad de catalizadores. Por otro lado, TiMWW en capas, que se prepara mediante el post-tratamiento de TiMWW con piperidina o con piperidina y lavado ácido, también ha demostrado ser más efectivo que TiMWW en la epoxidación de propileno en estos disolventes.

C. Separación del epóxido

En algunos aspectos de la presente invención, la tercera etapa de la reacción comprende separar el epóxido de los otros componentes de la mezcla de reacción. En algunas realizaciones, el epóxido se separa de la mezcla de reacción sobre la base de una propiedad física como el punto de ebullición o la solubilidad. El óxido de propileno producido en la sección B se puede separar de la mezcla de reacción en crudo a través del uso de destilación. En algunas realizaciones, la destilación tiene lugar a una temperatura de 40°C a 170°C.

D. Descomposición térmica del peróxido

En algunos aspectos de la presente invención, la cuarta etapa de la reacción comprende descomponer el peróxido

formado usando calor. En algunas realizaciones, el método de la descomposición de peróxido es el uso de calor. La descomposición del peróxido comprende calentar la mezcla de reacción a una temperatura entre 100°C y 250°C en algunas realizaciones. La temperatura en algunas realizaciones oscila entre 150°C y 200°C; como, por ejemplo, 170°C. Además, la reacción de descomposición térmica se produce durante un período largo de tiempo entre 15 minutos y 2 horas, entre 30 minutos y una hora, como, por ejemplo, 45 minutos. Finalmente, la descomposición térmica del peróxido puede tener lugar a una presión entre 50 libras por pulgada cuadrada y 300 libras por pulgada cuadrada, entre 100 libras por pulgada cuadrada y 200 libras por pulgada cuadrada y entre 135 y 150 libras por pulgada cuadrada como 130 libras por pulgada cuadrada.

10 E. Hidrogenación de acetofenona para formar alcohol alfa-metilbencílico

En algunos aspectos de la presente invención, la quinta etapa de la reacción comprende hidrogenar la mezcla de reacción para reducir la acetofenona para formar alcohol alfa-metilbencílico. En algunas realizaciones, la reacción de hidrogenación comprende agregar un catalizador de hidrogenación. Los posibles catalizadores de hidrogenación pueden incluir catalizadores de metal de transición con un centro de paladio (Pd) o un centro de cobre (Cu). Algunos catalizadores de metal de transición específicos incluyen KI_7752, cromita de cobre, níquel, platino, rutenio, rodio, y un catalizador de hidrogenación de acetofenona POSM. Sin estar limitados por la teoría, la adición de etilbenceno en la hidrogenación de la acetofenona puede mejorar la eficacia de la actividad de hidrogenación del catalizador y la solubilidad del gas de hidrógeno. Además, la hidrogenación de la acetofenona también reduce los productos derivados de la reacción. En algunas realizaciones, el método de hidrogenación comprende calentar la mezcla de reacción a una temperatura entre 50°C y 120°C y entre 70°C y 100°C, como, por ejemplo, 85°C. En algunas realizaciones, el método de hidrogenación comprende una presión entre 1,38 MPa (200 libras por pulgada cuadrada) y 3,45 MPa (500 libras por pulgada cuadrada) y entre 1,72 MPa (250 libras por pulgada cuadrada) y 2,41 MPa (350 libras por pulgada cuadrada) como, por ejemplo, 2,30 MPa (335 libras por pulgada cuadrada).

En algunos aspectos de la presente invención, la reacción de hidrogenación comprende una velocidad espacial por hora ponderada entre 10 y 15 hr⁻¹, como, por ejemplo, 12 hr⁻¹. La velocidad espacial por hora ponderada se calcula dividiendo el flujo de masa de la acetofenona más alcohol alfa-metilbencílico dividido por la masa del catalizador. La conversión de acetofenona durante la reacción puede ser mayor que un 75%, como, por ejemplo, igual o mayor que un 90% sobre la base de la cantidad de acetofenona removida de la mezcla de reacción. La reacción de hidrogenación de la acetofenona comprende, además, agregar etilbenceno a la mezcla de reacción en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, la reacción comprende agregar entre un 1% y un 50% de etilbenceno a la mezcla de reacción, como, por ejemplo, agregar un 30% de etilbenceno a la mezcla de reacción.

35 F. Lavado cáustico de material hidrogenado para eliminar ácidos

En algunos aspectos de la presente invención, la sexta etapa de la reacción comprende lavar el material hidrogenado con un lavado cáustico para remover materiales ácidos de la mezcla de reacción. Algunos de los materiales ácidos removidos de la mezcla de reacción durante el lavado cáustico pueden incluir ácido acético, ácido fórmico, fenol, etilfenol u otros compuestos ácidos o fenólicos. En algunas realizaciones, el lavado cáustico se realiza a una temperatura entre temperatura ambiente y 100°C y entre 40°C y 80°C como, por ejemplo, 60°C. Además, el lavado se realiza bajo presión en algunos aspectos. En algunas realizaciones, la presión de la reacción oscila entre 0,52 y 1,72 MPa (75 libras por ejemplo y 250 libras por pulgada cuadrada) y entre 0,86 y 1,21 MPa (125 libras por pulgada cuadrada y 175 libras por pulgada cuadrada), como, por ejemplo, 1,03 MPa (150 libras por pulgada cuadrada). Además, sin estar limitados por la teoría, la relación en peso del material orgánico (capa orgánica) y los agentes cáusticos (capa acuosa) para remover el compuesto ácido y el compuesto fenólico de manera adecuada puede oscilar entre 1:4 y 8:1 y 1:1 y 6:1, incluso 4:1.

Adicionalmente, la concentración del material cáustico necesario para remover los materiales ácidos de manera efectiva de la mezcla de reacción puede variar. En algunas realizaciones, la resistencia de los materiales cáusticos oscila entre un 0,1% y un 5% y entre 0,25% y un 1%. En algunas realizaciones, la concentración de etilbenceno en el material orgánico (capa orgánica) es de un 45% en peso. Sin estar limitados por la teoría, se necesita una concentración de un 45% de etilbenceno para garantizar una separación clara entre las dos fases (por ejemplo, la capa/fase orgánica y la capa/fase acuosa). En algunas realizaciones, el etilbenceno en exceso es removido de la mezcla de reacción antes que el alcohol regrese a A. El material de reacción final puede comprender una concentración de fenol menor que 100 ppm. En algunas realizaciones, la concentración de fenol es menor que 50 ppm, como, por ejemplo, menor que 10 ppm. Cuando se lleva a cabo esta etapa en una puesta en marcha del reactor, el contactador cáustico se produce en un flujo contracorriente que contiene al menos 4 etapas de equilibrio. En algunas realizaciones, el reactor contiene al menos 4, 5, 6, 7, u 8 etapas de equilibrio.

60 G. Recuperación del alcohol alfa-metilbencílico de la mezcla de reacción

En algunos aspectos de la presente invención, la séptima etapa de la reacción comprende recuperar el alcohol alfa-metilbencílico de otros materiales pesados. En algunas realizaciones, el alcohol alfa-metilbencílico se recupera de la mezcla de reacción mediante destilación. En algunas realizaciones, la destilación se produce a una temperatura entre

50°C y 150°C.

H. Hidrogenación de materiales pesados para remover BAMBE

5 En algunas realizaciones, la recuperación de alcohol alfa-metilbencílico (alcohol 1-feniletílico) comprende, además, reaccionar los otros materiales pesados remanentes después de la destilación, como, por ejemplo, bis-alfa-metilbencil éter (BAMBE), con un catalizador de hidrogenación que incluye, a modo no taxativo, rodio, rutenio, paladio, Encat 30NP, LK7752, paladio basado en un soporte de carbono, alúmina o un soporte de polímero. En algunas realizaciones, la reacción comprende agregar un gas hidrógeno. La reacción también puede abarcar una temperatura entre
10 temperatura ambiente y 80°C y una presión entre 0,0007 MPa y 3,48 MPa (1 libra por pulgada cuadrada y 500 libras por pulgada cuadrada). En algunas realizaciones, la temperatura oscila entre 40°C y 80°C, como, por ejemplo, entre 50°C y 60°C. En algunas realizaciones, la presión es de 0,34 MPa y 2,07 MPa (50 libras por pulgada cuadrada y 300 libras por pulgada cuadrada) que incluye 0,69 MPa y 1,72 MPa (1,00 libras por pulgada cuadrada y 250 libras por pulgada cuadrada). La conversión de acetofenona a alcohol alfa-metilbencílico (alcohol 1-feniletílico) y la recuperación de alcohol alfa-metilbencílico puede oscilar entre 1% y un 100%, como, por ejemplo, más que un 50%.

En algunas realizaciones, la conversión es mayor que un 80%. En algunas realizaciones, la hidrogenación puede incluir una reacción adicional para remover BAMBE (bis-alfa-metilbencil éter). En algunas realizaciones, la reacción anterior hidrogena BAMBE para remover y reformar el alcohol alfa-metilbencílico y etilbenceno.

I. Reciclado del alcohol alfa-metilbencílico en A

En algunos aspectos de la presente invención, la reacción comprende retornar el alcohol alfa-metilbencílico recuperado a la oxidación inicial.

III. Ampliación del proceso

Los métodos mencionados se pueden modificar y optimizar para la producción preparativa, piloto o a gran escala, en lote o continua, utilizando los principios y las técnicas de la química del proceso según lo aplica un entendido en la técnica. Dichos principios y técnicas son descritos en, por ejemplo, Practical Process Research & Development (2012), v.

IV. Definiciones

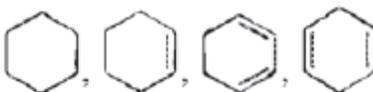
35 Cuando se utiliza en el contexto de un grupo químico, «hidrógeno» significa -H; "hidroxi" significa -OH; "oxo" significa =O; "carbonilo" significa -C(=O)-; "carboxi" significa -C(=O)OH (también escrito -COOH o -CO₂H); "halo" significa, independientemente, -F, -Cl, -Br o -I; y "amino" significa -NH₂. Cuando se usa en el contexto de un grupo químico, «carboxilato» significa una molécula que contiene el grupo, -C(=O)O⁻ (también escrito C(O)O⁻ o -CO₂⁻) y la carga general de la molécula es negativa, y un «haluro» significa un átomo de halógeno formulado como un anión que tiene una sola carga negativa. Cualquier valencia indefinida en un átomo de una estructura que se muestra en la presente
40 solicitud representa, implícitamente, un átomo de hidrógeno enlazado al átomo.

En el contexto de fórmulas químicas, el símbolo "-" significa un enlace simple, "=" significa un enlace doble y «≡» significa un enlace triple. El símbolo "-----" representa un enlace opcional, que de estar presente es simple o doble. El símbolo "=====" representa un enlace simple o un enlace doble. Por lo tanto, por ejemplo, la fórmula

45



Incluye



50

Y



55 Y se entiende que ningún átomo en forma de anillo forma parte de más de un enlace doble. Además, se indica que el símbolo de enlace covalente "-", cuando conecta uno o más átomos estereogénicos, no indica una estereoquímica preferida. Por el contrario, cubre todos los estereoisómeros, así como mezclas de estos. El símbolo "~~~~~", cuando

se dibuja en perpendicular a lo largo de un enlace (por ejemplo,



5 para metilo) indica un punto de sujeción del grupo. Se indica que el punto de sujeción solo se identifica de esta manera para grupos más grandes para asistir al lector en la identificación no ambigua del punto de sujeción. El símbolo "~~—~~" " significa un enlace simple donde el grupo unido al extremo grueso de la cuña está «fuera de página». El símbolo " "|||||" significa un enlace simple donde el grupo unido al extremo grueso de la cuña «está en la página». El símbolo " ~~~~~" significa un enlace simple donde la geometría alrededor de un enlace doble (por ejemplo, E o Z) es indefinido. Se pretenden ambas opciones, así como sus combinaciones. Los órdenes del enlace descrito anteriormente no son limitantes cuando uno de los átomos conectados por el enlace es un átomo de metal (M). En dichos casos, se entiende que el enlace real puede comprender un enlace significativo múltiple y/o un carácter iónico. Por lo tanto, salvo que se indique lo contrario, las fórmulas M-C, M=C, M---C, y M~~~~C, cada una hace referencia a un enlace de cualquier tipo y orden entre un átomo de metal y un átomo de carbono.

15 Para los grupos y clases siguientes, los siguientes subíndices entre paréntesis definen el grupo/la clase de la siguiente manera: "(Cn)" define el número exacto (n) de átomos de carbono en el grupo/ la clase. "(C≤n)" define el número máximo (n) de átomos de carbono que puede haber en el grupo/clase, con el número mínimo lo más pequeño posible para el grupo en cuestión, por ejemplo, se entiende que el número mínimo de átomos de carbono en el grupo "alqueno(C≤S)" o la clase "alqueno(C≤S)" es dos. Por ejemplo, "alcoxi(C≤10)" designa aquellos grupos alcoxi que tienen entre 1 y 10 átomos de carbono. (Cn-n') define tanto el número mínimo (n) como el número máximo (n') de átomos de carbono en el grupo. De manera similar, «alquilo(C2-10)» designa aquellos grupos alquilo que tienen entre 2 y 10 átomos de carbono.

25 El término «saturado» como se utiliza en la presente significa el compuesto o grupo así modificado no tiene enlaces dobles carbono-carbono y enlaces triples carbono-carbono, excepto como se indica a continuación. En el caso de versiones sustituidas de grupos saturados, pueden estar presentes uno o más enlaces dobles de oxígeno y carbono o un enlace doble carbono-nitrógeno. Cuando está presente dicho enlace, no se excluyen los enlaces dobles carbono-carbono que tienen lugar como parte del tautomerismo ceto-enol o el tautomerismo imina/enamina.

30 El término «alifático» cuando se utiliza sin el modificador «sustituido» significa que el compuesto/grupo es acíclico o cíclico, pero compuesto o grupo hidrocarburo no aromático. En los compuestos/grupos alifáticos, los átomos de carbono se pueden unir entre sí en cadenas rectas, cadenas ramificadas o anillos no aromáticos (alíciclicos). Los compuestos/grupos alifáticos pueden ser saturados, es decir, unidos por enlaces simples (alcanos/alquilo) o insaturados, con uno o más enlaces dobles (alquenos/alqueno) o con uno o más enlaces triples (alquinos/alquino).

35 El término «alquilo» cuando se usa sin el modificador «sustituido» hace referencia a un grupo alifático saturado monovalente con un átomo de carbono como el punto de sujeción, una estructura lineal o ramificada, ciclo, cíclico o acíclico y sin átomos distintos de carbono e hidrógeno. Por lo tanto, como se utiliza en la presente, cicloalquilo es un subconjunto de alquilo, con el átomo de carbono que forma el punto de sujeción que también es un miembro de una o más estructuras de anillo no aromático, donde el grupo cicloalquilo consiste de átomos de carbono e hidrógeno. Como se usa en la presente, el término no excluye la presencia de uno o más grupos alquilo (permiso de limitación del número de carbonos) unidos al anillo o al sistema de anillos. Los grupos -CH₃ (Me), -CH₂CH₃ (Et), -CH₂CH₂CH₃ (n-Pr o propilo), -CH(CH₃)₂ (i-Pr, ⁱPr o isopropilo), -CH(CH₂)₂ (ciclopropilo), -CH₂CH₂CH₂CH₃ (n-Bu), 40 -CH(CH₃)CH₂CH₃ (sec-butilo), -CH₂CH(CH₃)₂ (isobutilo), -C(CH₃)₃ (terc-butilo, t-butilo, t-Bu o tBu), -CH₂C(CH₃)₃ (neopentilo), ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y ciclohexilmetilo son ejemplos no limitantes de los grupos alquilo. El término «alcanodiilo» cuando se utiliza sin el modificador «sustituido» hace referencia a un grupo alifático saturado divalente, con uno o más átomos de carbono saturados como los puntos de sujeción, una estructura lineal o ramificada, ciclo, cíclica o acíclica, sin enlaces dobles o triples de carbono-carbono y sin átomos distintos de carbono e hidrógeno. 50 Los grupos -CH₂- (metileno), -CH₂CH₂- -CH₂C(CH₃)₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂- y



55 son ejemplos no limitantes de grupos alcanodiilo Se indica que, aunque el grupo alquendiilo es alifático, una vez conectado en ambos extremos, este grupo no es excluido de la formación de una estructura aromática. El término «alquilideno» cuando se utiliza sin el modificador «sustituido» hace referencia al grupo divalente =CRR', en el que R y R' son, independientemente, hidrógeno, alquilo o R y R' se toman en conjunto para representar un alcanodiilo que tiene al menos dos átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de los grupos alquilideno incluyen =CH₂, =CH(CH₂CH₃) y =C(CH₃)₂. Un «alcano» hace referencia a un compuesto general H-R, donde R es un alquilo como se definió anteriormente. Cuando cualquiera de estos términos se usa con el modificador «sustituido», uno o más átomos de hidrógeno han sido reemplazados por -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -NH₂, -NO₂, -CO₂H, -CO₂CH₃, -CN, -SH, -OCH₃, -OCH₂CH₃,

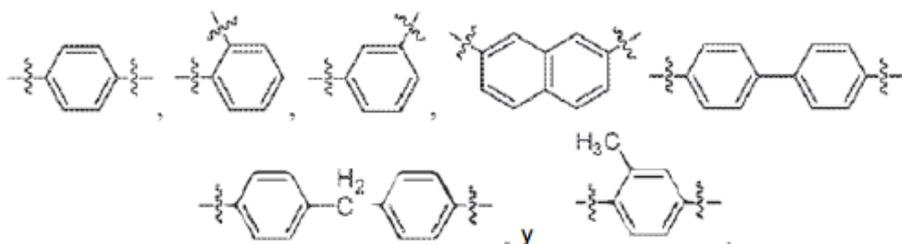
-C(O)CH₃, -NHCH₃, -NHCH₂CH₃, -N(CH₃)₂, -C(O)NH₂, -OC(O)CH₃ o -S(O)₂NH₂. Los siguientes grupos son ejemplos no limitantes de los grupos alquilo sustituidos: -CH₂OH, -CH₂Cl, -CF₃, -CH₂CN, -CH₂C(O)OH, -CH₂C(O)OCH₃, -CH₂C(O)NH₂, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂OCH₃, -CH₂OC(O)CH₃, -CH₂NH₂, -CH₂N(CH₃)₂, y -CH₂CH₂Cl. El término «haloalquilo» hace referencia a un subconjunto de alquilos sustituidos, en donde uno o más átomos de hidrógeno han sido sustituidos con un grupo halo y no están presentes otros átomos además de carbono, hidrógeno y halógeno. El grupo -CH₂Cl es un ejemplo no limitante de un haloalquilo. El término «fluoroalquilo» hace referencia a un subconjunto de alquilos sustituidos, en donde uno o más de hidrógeno ha sido sustituido por un grupo fluoro y no están presentes otros átomos además de carbono, hidrógeno y flúor. Los grupos -CH₂F, -CF₃, y -CH₂CF₃ son ejemplos no limitantes de los grupos fluoroalquilo.

El término «alqueno» cuando se usa sin el modificador «sustituido» hace referencia a un grupo alifático insaturado monovalente con un átomo de carbono como el punto de sujeción, una estructura lineal o ramificada, ciclo, cíclica o acíclica, al menos un enlace doble carbono-carbono no aromático, sin enlaces triples carbono-carbono y sin átomos distintos de carbono e hidrógeno. Los ejemplos no limitantes de grupos alqueno incluyen -CH=CH₂ (vinilo), -CH=CHCH₃, -CH=CHCH₂CH₃, -CH₂CH=CH₂ (alilo), -CH₂CH=CHCH₃ y -CH=CHCH=CH₂. El término «alqueniilo» cuando se usa sin el modificador «sustituido» hace referencia a un grupo alifático insaturado divalente con dos átomos de carbono como el punto de unión, una estructura lineal o ramificada, ciclo, cíclica o acíclica, al menos un enlace doble carbono-carbono no aromático, sin enlaces triples carbono-carbono y sin átomos distintos de carbono e hidrógeno. Los grupos -CH=CH-, -CH=C(CH₃)CH₂-, -CH=CHCH₂-, y



son ejemplos no limitantes de grupos alcanodiilo. Los términos «alqueno» u «olefina» son sinónimos y hacen referencia a un compuesto que tiene la fórmula H-R, donde R es alqueno como se definió el término anteriormente. Un «alqueno terminal» hace referencia a un alqueno que tiene solo un enlace doble carbono-carbono, donde el enlace forma un grupo vinilo en un extremo de la molécula. Cuando cualquiera de estos términos se usa con el modificador «sustituido», uno o más átomos de hidrógeno han sido remplazados por -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -NH₂, -NO₂, -CO₂H, -CO₂CH₃, -CN, -SH, -OCH₃, -OCH₂CH₃, -C(O)CH₃, -NHCH₃, -NHCH₂CH₃, -N(CH₃)₂, -C(O)NH₂, -OC(O)CH₃ o -S(O)₂NH₂. Los grupos -CH=CHF, -CH=CHCl y -CH=CHBr son ejemplos no limitantes de los grupos alqueno sustituidos.

El término «arilo» cuando se usa sin el modificador «sustituido» hace referencia a un grupo aromático insaturado monovalente con un átomo de carbono aromático como el punto de unión, con el átomo de carbono que forma parte de una o más estructuras de anillo aromático de seis miembros, donde los átomos de anillo son todos carbono y el grupo no consiste de átomos distintos de carbono e hidrógeno. Si hay más de un anillo presente, los anillos pueden estar fusionados o no. Como se usa en la presente, el término no excluye la presencia de uno o más grupos alquilo o aralquilo (permiso de limitación del número de carbonos) unidos al primer anillo aromático o un anillo aromático adicional presente. Los ejemplos no limitantes de grupos arilo incluyen fenilo (Ph), metilfenilo, (dimetil)fenilo, -C₆H₄CH₂CH₃ (etilfenilo), naftilo, y un grupo monovalente derivado de bifenilo. El término «arenodiilo» cuando se usa sin el modificador «sustituido» hace referencia a un grupo aromático divalente con dos átomos de carbono aromáticos como el punto de unión, los átomos de carbono forman parte de una o más estructuras de anillo aromático de seis miembros, donde los átomos de anillo son todos carbono y el grupo monovalente no consiste de átomos distintos de carbono e hidrógeno. Como se usa en la presente, el término no excluye la presencia de uno o más grupos alquilo, arilo o aralquilo (permiso de limitación del número de carbonos) unidos al primer anillo aromático o cualquier anillo aromático adicional presente. Si hay más de un anillo presente, los anillos se pueden estar fusionados o no. Los anillos sin fusionar se pueden conectar mediante uno o más de los siguientes: un enlace covalente, grupos alcanodiilo, o alqueniilo (permiso de limitación del número de carbonos). Los ejemplos no limitantes de los grupos arenodiilo incluyen:



Un «areno» hace referencia al compuesto H-R, donde R es arilo según la definición anterior del término. Benceno y tolueno son ejemplos no limitantes de arenos. Cuando cualquiera de estos términos se usa con el modificador «sustituido», uno o más átomos de hidrógeno han sido remplazados por -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -NH₂, -NO₂, -CO₂H, -CO₂CH₃, -CN, -SH, -OCH₃, -OCH₂CH₃, -C(O)CH₃, -NHCH₃, -NHCH₂CH₃, -N(CH₃)₂, -C(O)NH₂, -OC(O)CH₃ o -S(O)₂NH₂.

El término «aralquilo» cuando se usa sin el modificador «sustituido» hace referencia al grupo monovalente -alcanodiilo-arilo, en donde los términos alcanodiilo y arilo se usan de manera consistente con las definiciones anteriormente proporcionadas. Los ejemplos no limitantes de aralquilos son fenilmetilo (bencilo, Bn) y 2-fenil-etilo. Cuando se usa el término aralquilo con el modificador «sustituido», uno o más átomos de hidrógeno del alcanodiilo y/o el grupo arilo han sido reemplazados, de manera independiente, por -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -NH₂, -NO₂, -CO₂H, -CO₂CH₃, -CN, -SH, -OCH₃, -OCH₂CH₃, -C(O)CH₃, -NHCH₃, -NHCH₂CH₃, -N(CH₃)₂, -C(O)NH₂, -OC(O)CH₃ o -S(O)₂NH₂. Los ejemplos no limitantes de los aralquilos sustituidos son (3-clorofenil)-metilo y 2-cloro-2-fenil-et-1-ilo.

El término «aralqueno» cuando se usa sin el modificador «sustituido» hace referencia al grupo monovalente -alqueniilo-arilo, en donde los términos alqueniilo y arilo se usan de manera consistente con las definiciones anteriormente proporcionadas. Los ejemplos no limitantes de aralquenos son 2-feniletieno y 3,3-difenil-prop-2-enilo. El término «aralqueno» hace referencia a un compuesto que tiene la fórmula H-R, donde R es aralqueno como se definió el término anteriormente. Un «aralqueno terminal» hace referencia a un aralqueno que tiene solo un enlace doble carbono-carbono no aromático, donde el enlace forma un grupo vinilo en un extremo de la molécula. Cuando se usa el término con el modificador «sustituido», uno o más átomos de hidrógeno del alqueniilo y/o arilo han sido reemplazados, de manera independiente, por -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -NH₂, -NO₂, -CO₂H, -CO₂CH₃, -CN, -SH, -OCH₃, -OCH₂CH₃, -C(O)CH₃, -N(CH₃)₂, -C(O)NH₂, -OC(O)CH₃ o -S(O)₂NH₂. Los ejemplos no limitantes de los aralquenos sustituidos son (3-nitrofenil)-etenilo y 4-ciano-4-fenil-but-1-enilo.

El uso del término «un» o «una», cuando se usa en conjunto con el término «que comprende» en las reivindicaciones y/o la memoria descriptiva puede significar «uno», pero también es consistente con el significado de «uno o más», «al menos un» y uno o más de uno».

Los términos «comprende», «tiene» e «incluye» son verbos de enlace abiertos. Cualquier forma o tiempo de uno o más de estos verbos, como «comprende», «que comprende», «tiene», «que tiene», «incluye», y «que incluye» también es abierta. Por ejemplo, cualquier método que «comprende», «tiene» o «incluye» una o más etapas no está limitado a poseer únicamente una o más de las etapas y también cubre otras etapas no enumeradas.

El término «epóxido» hace referencia a un anillo de tres miembros que contiene al menos un átomo de oxígeno y dos átomos de carbono unidos por enlaces simples. Una «reacción de epoxidación» es una reacción que deriva en la generación de un epóxido en la molécula. La reacción de epoxidación más común deriva de la conversión de un grupo funcional alqueno o aralqueno en una molécula dentro de un grupo epóxido.

Un «isómero» de un primer compuesto es un compuesto independiente en donde cada molécula contiene los mismos átomos constituyentes que el primer compuesto, pero donde la configuración de estos átomos en tres dimensiones difiere.

Un «método» es una serie de una o más etapas que llevan a un producto o resultado final. Como se usa en la presente, el término «método» se utiliza indistintamente con la palabra «proceso».

Un «peróxido» es una molécula que contiene un enlace covalente simple entre dos átomos de oxígeno y cada oxígeno también está enlazado a un hidrógeno, un grupo alquilo, arilo o aralquilo según la definición anterior de dichos grupos y contiene entre 1 y 30 átomos de carbono. En algunas realizaciones, un hidroperóxido es un compuesto que contiene un enlace covalente simple entre dos átomos de oxígeno, uno de los átomos de oxígeno está enlazado a un átomo de hidrógeno y el otro oxígeno está enlazado a un grupo alquilo o aralquilo según la definición de dichos grupos y contiene entre 1 y 20 átomos de carbono. Algunos ejemplos no limitantes de hidroperóxidos incluyen hidroperóxido de etilbenceno, terc-amilhidroperóxido, hidroperóxido de ciclohexilo e hidroperóxido de cumeno. En general, el enlace peróxido entre los dos átomos de oxígeno es lábil y se descompone o reacciona de inmediato con otras moléculas. Algunos ejemplos limitantes de peróxidos incluyen HO-OH (peróxido de hidrógeno), (CH₃)₃CO-OH (hidroperóxido de terc-butilo) y C₆H₅CHO₂HCH₃.

El «porcentaje de conversión de peróxido» es una medición de la cantidad de peróxido consumido en la reacción. Esta medición se puede usar para comparar la eficacia de una reacción determinada y como una medición de la cantidad de reactivo consumido en la producción del producto deseado.

Un «soporte sólido» o un «portador» se relacionan con un material inerte que no reacciona con el sustrato o con reactivos. En algunas instancias, el soporte sólido o el portador pueden ser sílice, alúmina, polímeros orgánicos u otros materiales no reactivos con un área de superficie alta y una porosidad alta. Además, en algunas realizaciones, el soporte sólido o el portador contienen numerosos poros, huecos, u otros intersticios a lo largo de sus estructuras. En algunas realizaciones, las partículas de sílice pueden contener partículas que están floculadas o unidas entre sí en una masa densa, cerrada o contienen una estructura tejida ligeramente y se desintegran de inmediato en agregados abiertos. El soporte o el portador se pueden usar para enlazar átomos o complejos catalíticamente activos. En algunas realizaciones, la porción principal del soporte sólido es dióxido de silicio (SiO₂) y formas amorfas de SiO₂. En algunos ejemplos no limitantes, el soporte sólido es un compuesto de sílice que está disponible comercialmente para varios fines que incluyen, a modo no taxativo, cromatografía de capa fina (TI-C), cromatografía de columna, soporte

catalizador u otros usos comerciales. En algunas instancias, el soporte sólido es un gel de sílice o zeolita como el material poroso Davisil® 643. En algunas realizaciones, el soporte sólido es sílice mesoporoso como tamices moleculares.

5 Las definiciones anteriores reemplazan cualquier definición en conflicto.

Ejemplos

Se incluyen los siguientes ejemplos;

10

Ejemplo 1: Conversión de alcohol en peróxido y óxido de propileno

Conversión

15

Cuadro 1: Conversión de peróxido y selectividad del uso de H₂O₂

Muestra	Catalizador de zeolita	Disolvente	Tampón	Temp. (°C)	Conversión de H ₂ O ₂ (%)	Apertura de anillo	Selectividad de H ₂ O ₂ en PO (%)
1*	TS-1	metanol/agua	-	50	48	-	78
2*	TS-1	metanol/agua	amonio	50	15	-	68
3*	TS-1	Alcohol t-butílico/agua	-	50	12	-	58
4*	TS-1	Alcohol t-butílico/agua	Fosfato dihidrógeno de amonio	50	11	-	15
5*	TS-1	Acetonitrilo/agua	-	50	7	-	92
6*	TS-1	Acetonitrilo/agua	Fosfato dihidrógeno de amonio	50	4	-	100
7*	TiMWW	Alcohol t-butílico/agua	-	50	43	0,6	75
8*	TiMWW	Alcohol t-butílico/agua	Fosfato dihidrógeno de amonio	50	99	0,3	80
9	TiMWW	Alcohol 1-feniletílico/acetofenona	-	70	20,9	1,72	93
10	TiMWW	Alcohol 1-feniletílico/acetofenona	Acetato de amonio	70	99,2	0,33	99
11	TiMWW	Alcohol 1-feniletílico/acetofenona	Fosfato dihidrógeno de amonio	70	96,8	0,331	97
*comparativo							

20 Como se muestra en la Tabla 1, el catalizador de epoxidación, TS-1, con disolventes de molécula pequeña como metanol deriva en una conversión moderada del peróxido de hidrógeno como se puede ver en la Muestra 1 pero se reduce la conversión de H₂O₂ cuando se usa TS-1 con un tampón (Muestra comparativa 2 vs. Muestra 1). Asimismo, otros disolventes como disolventes de molécula grande, como acetonitrilo y t-BuOH, también derivan en una reducción de la conversión de peróxido de hidrógeno en comparación con metanol (Muestras 3 y 5 vs. Muestra 1). Finalmente, cuando se usan los disolventes de molécula grande junto con un tampón, se reduce el nivel de conversión de peróxido de hidrógeno (Muestras 4 y 6 vs. Muestras 1 y Muestras 3 y 5).

25

30 Por otro lado, el catalizador de epoxidación, TiMWW, generó una conversión de peróxido de hidrógeno similar al catalizador TS-1 (muestra 7 vs. Muestra 1). Adicionalmente, el uso de TiMWW con alcohol 1-feniletílico y acetofenona deriva en una conversión de peróxido de hidrógeno menor (Muestra 9 vs. Muestra 1). Por otro lado, el uso de TiMWW en presencia de un tampón con alcohol t-butílico y agua o con alcohol 1-feniletílico y acetofenona genera una conversión de peróxido de hidrógeno mucho mayor, así como una selectividad de peróxido de hidrógeno en óxido de propileno y menos productos derivados de apertura de anillo. (Muestras 8, 10, y 11 vs. Muestras 7 y 9).

Cuadro 2: Balance de masas de flujos de componente particulares en la Fig. 2 (lb/hr)

Flujo o Componente	1 lb/hr (kg/hr)	2 lb/hr (kg/hr)	3 lb/hr (kg/hr)	4 lb/hr (kg/hr)	5 lb/hr (kg/hr)	6 lb/hr (kg/hr)	7 lb/hr (kg/hr)	8 lb/hr (kg/hr)	9 lb/hr (kg/hr)
H ₂								4.278 (1.940)	
N ₂	249.910 (113.357)								
O ₂	66.432 (30.133)								
Propileno			70.590 (32.019)	237 (107)	237 (107)				
Óxido de propileno				96.131 (43.604)	96.131 (43.604)				
MBA-PG éter		782 (354,7)		1.159 (525)		1.159 (525)	1.159 (525)		1.159 (525)
H ₂ O ₂		57,918 (26.271)							
H ₂ O		5.906 (2.678,9)		36,317 (16.473)	32.686 (14.826)	3.632 (1.647)	4.946 (2.243)		5.377 (2.439)
Ácido fórmico		336 (152)		336 (152)		336 (152)	336 (152)		339 (154)
Ácido acético		375 (170)		375 (170)		375 (170)	375 (170)		379 (172)
Etilbenceno		2.653 (1.203)		2.653 (1.203)		2.653 (1.203)	2.888 (1.310)		386.476 (175.302)
MBA		593.856 (269.368)		593.601 (269.252)		593.601 (269.252)	591.368 (268.240)		864.872 (392.299)
Acetofenona		271.270 (123.046)		271.270 (123.046)		271.270 (123.046)	279.530 (126.793)		28.009 (12.705)
Fenol		1.277 (579)		1.277 (579)		1.277 (579)	1.277 (579)		1.292 (586)
EBHP		5.180 (2.349,6)		5.180 (2.349,6)		5.180 (2.349,6)	0		
BAMBE		9.069 (4.113,6)		9.069 (4.113,6)		9.069 (4.113,6)	9.069 (4.113,6)		9.069 (4.113,6)

Tabla 2, continuación: Balance de masas de flujos de componente particulares en la Fig. 2 (lb/hr)

Flujo o componente	10	11	12	13	14	15	16	17
H ₂ -		-	-	-	-	35 (16)	-	-
N ₂ -		-	-	-	-	-	-	-
O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
Propileno	-	-	-	-	-	-	-	-
Óxido de propileno	-	-	-	-	-	-	-	-
MBA-PG éter	290 (132)	869 (394)	87 (39,5)	695 (315)	87 (39,5)	-	-	-
H ₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	5.323 (2.414)	54 (24,5)	-	-	-	-	-	53 (24)
Ácido fórmico	336 (152)	3 (1,36)	-	-	-	-	-	3 (1,36)
Ácido acético	375 (170)	4 (1,81)	-	-	-	-	-	4 (1,81)
Etilbenceno	39 (17,7)	386.437 (175.285)	-	3.489 (1.583)	933 (423)	-	-	382.015 (173.279)
MBA	86 (39)	864.785 (392.259)	2.119 (961)	845.274 (383.410)	3,193 (1.448)	-	2.643 (1.199)	17.115 (8.035)
Acetofenona	3 (1,36)	28.006 (12.703)	74 (34)	27.735 (12.580)	74 (34)	-	365 (166)	194 (88)
Fenol	1.279 (580)	13 (5,9)	-	3 (1,36)	-	-	-	-
EBHP	-	-	-	-	-	-	-	-
BAMBE	372 (169)	8.698 (3.945)	8.698 (3.945)		- 6.711 (3.044)	-	-	-

Muestra 1:

5 Un reactor Parr de 100 ml se cargó con una solución de metanol/agua/un 30% de peróxido de hidrógeno (40 g) en un % en peso de 70:23:7 y un catalizador TS-1 (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (20-23 g). La mezcla de reacción mezclada magnéticamente se calentó a 50°C durante 30 minutos a una presión del reactor de (300 psig) 2.170 kPa, y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Muestra 2:

15 Un reactor Parr de 100 ml se cargó con una solución de metanol/agua/un 30% de peróxido de hidrógeno (40 g) en un % en peso de 70:23:7, 05 g de 0,1 M de solución de acetato de amonio y un catalizador TS-1 (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (21 g). La mezcla de reacción mezclada magnéticamente se calentó a 50°C durante 30 minutos a una presión del reactor de (300 psig) 2.170 kPa, y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Muestra 3:

20 Un reactor Parr de 100 ml se cargó con una solución de alcohol t-butílico/agua/un 30% de peróxido de hidrógeno (40 g) en un % en peso de 70:23:7 y un catalizador TS-1 (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (25 g). La mezcla de reacción mezclada magnéticamente se calentó a 50°C durante 30 minutos a una presión del reactor de

ES 2 769 251 T3

(300 psig) 2.170 kPa, y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Muestra 4

5 Un reactor Parr de 100 mL se cargó con una solución de alcohol t-butílico/agua/un 30% de peróxido de hidrógeno (40 g) en un % en peso de 70:23:7, 05 g de 0,1 M de solución de fosfato dihidrógeno de amonio y un catalizador TS-1 (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (22 g). La mezcla de reacción agitada magnéticamente se calentó a 50°C durante 30 minutos a una presión del reactor de (300 psig) 2.170 kPa, y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Muestra 5

15 Un reactor Parr de 100 mL se cargó con una solución de acetonitrilo/agua/un 30% de peróxido de hidrógeno (40 g) en un % en peso de 70:23:7 y un catalizador TS-1 (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (22 g). La mezcla de reacción mezclada magnéticamente se calentó a 50°C durante 30 minutos a una presión del reactor de (300 psig) 2.170 kPa, y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Muestra 6:

20 Un reactor Parr de 100 mL se cargó con una solución de acetonitrilo/agua/un 30% de peróxido de hidrógeno (40 g) en un % en peso de 70:23:7, 0,5 g de 0,1 M de solución de fosfato dihidrógeno de amonio y un catalizador TS-1 (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (25 g). La mezcla de reacción mezclada magnéticamente se calentó a 50°C durante 30 minutos a una presión del reactor de (300 psig) 2.170 kPa, y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Muestra 7:

30 Un reactor Parr de 100 mL se cargó con una solución de alcohol t-butílico/agua/un 30% de peróxido de hidrógeno (40 g) en un % en peso de 70:23:7 y un catalizador de TiMWW (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (24 g). La mezcla de reacción mezclada magnéticamente se calentó a 50°C durante 30 minutos a una presión del reactor de (300 psig) 2.170 kPa, y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Muestra 8:

35 Un reactor Parr de 100 mL se cargó con una solución de alcohol t-butílico/agua/un 30% de peróxido de hidrógeno (40 g) en un % en peso de 70:23:7, 0,5 g de 0,1 M de solución de fosfato dihidrógeno de amonio y un catalizador de TiMWW (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (24 g). La mezcla de reacción mezclada magnéticamente se calentó a 70 °C durante 30 minutos a una presión del reactor de 300 psig (2.170 kPa), y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Muestra 9:

45 Un reactor Parr de 100 mL se cargó con una solución de alcohol 1-feniletílico/acetofenona/un 30% de peróxido de hidrógeno (50 g) en un % en peso de 80:12:8 y un catalizador de TiMWW (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (15 g). La mezcla de reacción mezclada magnéticamente se calentó a 70 °C durante 30 minutos a una presión del reactor de 300 psig (2.170 kPa), y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Muestra 10:

55 Un reactor Parr de 100 mL se cargó con una solución de alcohol 1-feniletílico/acetofenona/un 30% de peróxido de hidrógeno (50 g) en un % en peso de 80:12:8, 0,2 g de 0,1 M de solución de acetato de amonio y un catalizador de TiMWW (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (15 g). La mezcla de reacción agitada magnéticamente se calentó a 70 °C durante 30 minutos a una presión del reactor de (300 psig) 2.170 kPa, y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Muestra

11:

65 Un reactor Parr de 100 mL se cargó con una solución de alcohol 1-feniletílico/acetofenona/un 30% de peróxido de hidrógeno (50 g) en un % en peso de 80:12:8, 0,2 g de 0,1 M de solución de acetato de amonio y un catalizador de TiMWW (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (4,5 g). La mezcla de reacción mezclada magnéticamente

se calentó a 70 °C durante 30 minutos a una presión del reactor de (300 psig) 2.170 kPa, y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

5 Ejemplo 2: Uso de un catalizador de TiMWW y un catalizador de TiMWW en capas con tampón y disolvente

Cuadro 3: Efectos del catalizador y el tampón en la conversión de peróxido

Muestras	Catalizador de zeolita	Disolvente	Tampón	Temp. (°C)	Conversión de peróxido (%)
12*	TiMWW	Alcohol t-butílico/ agua	-	70	27
13*	TiMWW-NAW en capas	Alcohol t-butílico/ agua	-	70	99
14*	TiMWW-AW en capas	Alcohol t-butílico/ agua	-	70	99
15*	TiMWW-AW en capas	Alcohol t-butílico/ agua	Acetato de amonio	70	99
9	TiMWW	Alcohol 1-feniletílico/ acetofenona	-	70	20,7
16	TiMWW-NAW en capas	Alcohol 1-feniletílico/ acetofenona	-	70	99
17	TiMWW-AW en capas	Alcohol 1-feniletílico/ acetofenona	-	70	99
*comparativo					

Preparación de TiMWW-NAW en capas

10 Se calentó un reactor Parr de 100 mL sellado que contiene 6,1 g de TiMWW, 15 g de piperidina y 35 g de agua desionizada a 155 °C durante 3 días. La mezcla de reacción se enfrió, filtró y lavó con agua desionizada (6 3 200 mL) y se secó en un horno al vacío a 130 °C durante 16 horas para generar un sólido blancuzco (5,4 g).

15 Preparación de TiMWW-AW en capas:

Una mezcla del catalizador de TiMWW-NAW en capas (1,5 g) en 75 mL de 2 M de ácido nítrico se sometió a reflujo a 110°C. Después de 3 horas, la mezcla de reacción se enfrió, filtró, lavó con agua desionizada (6 3 200 mL) y se secó en un horno al vacío a 130°C durante 16 horas para producir un sólido blanco (1,2 g).

20 Muestra 12:

Un reactor Parr de 100 mL se cargó con una solución de alcohol t-butílico/agua/un 30% de peróxido de hidrógeno (50 g) en un % en peso de 70:23:7 y un catalizador de TiMWW (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (15 g). La mezcla de reacción mezclada magnéticamente se calentó a 70 °C durante 30 minutos a una presión del reactor de 300 psig (2.170 kPa), y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 3. En otros experimentos, la conversión TiMWW/alcohol t-butílico/ agua del peróxido como se describe en la Muestra 12 se observó en hasta un 33%.

30 Muestra 13:

Un reactor Parr de 100 mL se cargó con una solución de alcohol t-butílico/agua/un 30% de peróxido de hidrógeno (50 g) en un % en peso de 70:23:7 y un catalizador de TiMWW-NAW en capas (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (15 g). La mezcla de reacción mezclada magnéticamente se calentó a 70 °C durante 30 minutos a una presión del reactor de (300 psig) 2.170 kPa, y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Muestra 14

40 Un reactor Parr de 100 mL se cargó con una solución de alcohol t-butílico/agua/un 30% de peróxido de hidrógeno (50 g) en un % en peso de 70:23:7 y un catalizador de TiMWW-AW en capas (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (15 g). La mezcla de reacción mezclada magnéticamente se calentó a 70 °C durante 30 minutos a una

presión del reactor de (300 psig) 2.170 kPa, y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Muestra 15:

5 Un reactor Parr de 100 mL se cargó con una solución de alcohol t-butílico/agua/un 30% de peróxido de hidrógeno (50 g) en un % en peso de 70:23:7, 0,2 g de 0,1 M de acetato de amonio y un catalizador de TiMWW-AW en capas (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (15 g). La mezcla de reacción mezclada magnéticamente se calentó a 70 °C durante 30 minutos a una presión del reactor de (300 psig) 2.170 kPa, y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Muestra 16:

15 Un reactor Parr de 100 mL se cargó con una solución de alcohol 1-feniletílico/acetofenona/un 30% de peróxido de hidrógeno (50 g) en un % en peso de 80:12:8 y un catalizador de TiMWW-AW en capas (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (15 g). La mezcla de reacción mezclada magnéticamente se calentó a 70 °C durante 30 minutos a una presión del reactor de (300 psig) 2.170 kPa, y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

20 Muestra 17:

25 Un reactor Parr de 100 mL se cargó con una solución de alcohol 1-feniletílico/acetofenona/un 30% de peróxido de hidrógeno (50 g) en un % en peso de 80:12:8 y un catalizador de TiMWW-AW en capas (0,03 g). El reactor se selló y cargó con propileno (15 g). La mezcla de reacción mezclada magnéticamente se calentó a 70 °C durante 30 minutos a una presión del reactor de (300 psig) 2.170 kPa, y luego se enfrió a 10°C. Las fases líquida y gaseosa se analizaron mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

30 Se ha demostrado que el catalizador de TiMWW produce una conversión de peróxido moderada en alcohol t-butílico y una conversión de peróxido menor en un alcohol 1-feniletílico (Muestras 12 y 9, respectivamente). El uso de un catalizador de TiMWW en capas como se describe en la presente generó una conversión mayor de peróxido para alcohol t-butílico (Muestras 13 y 14 en comparación con la Muestra 12) o en alcohol 1-feniletílico/acetofenona (Muestras 16 y 17 en comparación con la Muestra 9). De manera similar, el catalizador de TiMWW en capas cuando se usa junto con un tampón también genera una excelente conversión de peróxido (por ejemplo, un 99% o más; véase la Muestra 15).

35 Ejemplo 3: Hidrogenación para remover BAMBE

Muestra 18:

40 Se presurizó un reactor Parr de 50 mL que contenía BAMBE (0,23 g) y 0,2 g de paladio en carbono activado (un 5%) en etanol (30 g) con (10 psig) 115 de kPa H₂. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. La reacción se detuvo, se enfrió a 0°C y se despresurizó a presión ambiente con nitrógeno. La mezcla de reacción se filtró, con el filtrado analizado por GC. Los resultados indicaron una conversión del 54% de BAMBE en productos. La relación molar de los productos EB:MBA es de 4:1.

Muestra 19:

45 Las condiciones fueron las mismas que la reacción anterior (Muestra 18), pero la reacción se cargó con 100 psig (790 kPa) H₂ en lugar de (10 psig) 115 kPa. Con Kpa de H₂ más alto, la conversión de BAMBE en producto fue del 100% y la relación molar de EB:MBA de 50:1.

50 Muestra 20:

55 Un reactor Parr de 50 mL que contiene BAMBE (0,23 g) y 0,61 g de L 7752 (comercialmente disponible de Criterion) en etanol (15 g) se presurizó con 500 psig (3.550 de kPa) de H₂. La mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante 6 horas. La reacción se detuvo, se enfrió a 0°C y se despresurizó a presión ambiente con nitrógeno. La mezcla de reacción se filtró y el filtrado fue analizado por GC. Los resultados indicaron una conversión del 18% de BAMBE en productos. La relación molar de los productos EB:MBA es de 1,1:1.

Muestra 21:

60 Se presurizó un reactor Parr de 50 mL que contenía BAMBE (0,22 g), alcohol alfa-metilbencílico (0,22 g), acetofenona (0,22 g) y 0,2 g de paladio en carbono activado (un 5%) en etanol (30 g) con (100 psig) 790 de kPa H₂. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. La reacción se detuvo, se enfrió a 0° y se despresurizó a presión ambiente con nitrógeno. La mezcla de reacción se filtró y el filtrado fue analizado por GC. Los resultados indicaron una conversión del 52% de BAMBE en productos.

65

Muestra 22:

5 Se presurizó un reactor Parr de 50 mL que contenía BAMBE (0,2 g), alcohol alfa-metilbencílico (17,46 g) y acetofenona (2,42 g) con (100 psig) 790 de kPa H₂. La mezcla de reacción se agitó a 80°C durante 1 hora. La reacción se detuvo, se enfrió a 0°C y se despresurizó a presión ambiente con nitrógeno. La mezcla de reacción se filtró y el filtrado fue analizado por GC. Los resultados indicaron una conversión del 12% de BAMBE en productos.

REFERENCIAS

- 10 - Patente de Estados Unidos No. 6,759,540
- Patente de Estados Unidos No. 8,124,555
- 15 - Patente de Estados Unidos No. 8,440,846
- Publicación japonesa No. 2011-111431
- Anderson, N.G., Practical Process Research & Development - A Guide For Organic Chemists, 2nd ed., Academic Press, Nueva York, 2012.
- 20 - Lafond, et al., J. of Molecular Catalysis (A), 182-183:81-88, 2002.
- March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 2007.
- 25 - Wu, et al., "A Novel Titanosilicate with MWW Structure. I. Hydrothermal Synthesis, Elimination of Extraframework Titanium, and Characterizations," J. Phys. Chem. B, 105(15):2897-2905, 2001
- WO 03/050100

30

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar óxido de propileno que comprende:
 - 5 (a) la oxidación de alcohol alfa-metilbencílico con aire para formar una primera mezcla de reacción que comprende peróxido de hidrógeno y acetofenona;
 - (b) la reacción de propileno con la primera mezcla de reacción en presencia de un catalizador para formar una segunda mezcla de reacción que comprende óxido de propileno; la separación de óxido de propileno de la segunda mezcla de reacción para formar una tercera mezcla de reacción;
 - 10 (c) el calentamiento de la tercera mezcla de reacción para descomponer peróxido de hidrógeno, a partir del cual se forma una cuarta mezcla de reacción;
 - (d) la hidrogenación de la acetofenona en la cuarta mezcla de reacción con hidrógeno para formar una quinta mezcla de reacción que comprende alcohol alfa-metilbencílico; y
 - 15 (e) la separación de alcohol alfa metilbencílico de la quinta mezcla de reacción y retornar el alcohol alfa-metilbencílico a la etapa (a).
- 20 2. El método de la reivindicación 1, donde la relación molar del alcohol alfa-metilbencílico y el oxígeno del aire de la etapa (a) oscila entre 1:1 y 10:1.
3. El método de la reivindicación 1, donde la reacción de oxidación de la etapa (a) se produce a una temperatura entre 100°C y 160°C.
- 25 4. El método de la reivindicación 1, donde el catalizador es un soporte de titanio en un catalizador de zeolita seleccionado de un catalizador de TiMWW o un catalizador de TiMWW en capas.
5. El método de la reivindicación 1, donde la relación entre propileno y peróxido de hidrógeno en etapa (b) oscila entre 3:1 y 10:1.
- 30 6. El método de la reivindicación 1, donde la etapa (b) tiene lugar a una temperatura entre 20°C y 150°C y una presión entre 0,55 MPa y 5,52 MPa (80 psig y 800 psig).
- 35 7. El método de la reivindicación 1, donde la etapa (b) comprende, además, un disolvente seleccionado de alcohol alfa-metilbencílico y acetofenona o alcohol t-butílico.
8. El método de la reivindicación 1, donde la etapa (b) comprende, además, llevar a cabo una reacción de epoxidación en presencia de un tampón seleccionado de acetato de amonio, fosfato de amonio, o fosfato dihidrógeno de amonio.
- 40 9. El método de la reivindicación 1, donde la separación de la etapa (c) comprende destilar el óxido de propileno de la segunda mezcla de reacción.
- 45 10. El método de la reivindicación 1 donde etapa (b) se produce a una temperatura entre 150 °C y 200 °C.
11. El método de la reivindicación 1, donde la relación entre acetofenona e hidrógeno en etapa (e) oscila entre 1:4 y 10:1.
- 50 12. El método de la reivindicación 1, donde la etapa (e) tiene lugar a una temperatura entre 60 °C y 100 °C y a una presión entre 1,72 MPa y 3,45 MPa (250 psig y 500 psig).
13. El método de la reivindicación 1, donde la separación de la etapa (f) comprende destilar el alcohol alfa-metilbencílico de la quinta mezcla de reacción.
- 55 14. El método de la reivindicación 1, que comprende lavar la quinta mezcla de reacción con una base seleccionada de una solución acuosa de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio con una concentración entre un 0,1% en peso y 25% en peso.
- 60 15. El método de la reivindicación 1, que comprende la reacción de la quinta mezcla de reacción después de la separación de alcohol alfa-metilbencílico con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación que forma una sexta mezcla de reacción y retornar al menos el alcohol metilbencílico de la sexta mezcla de reacción a la etapa (a).

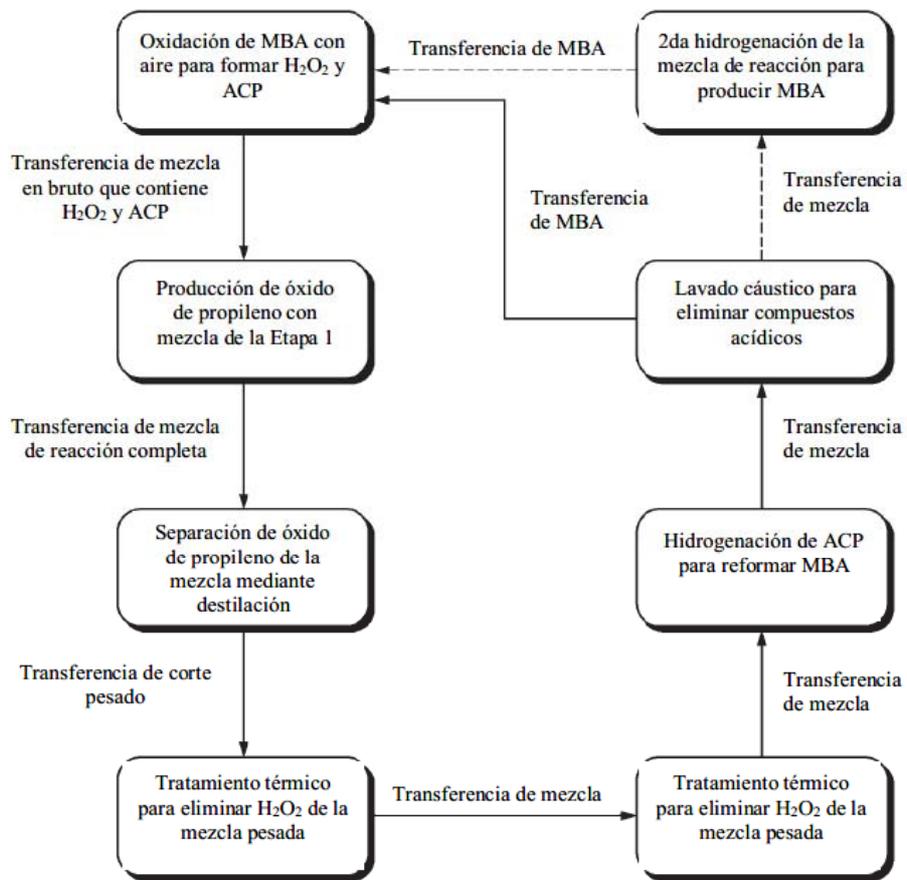


FIG. 1

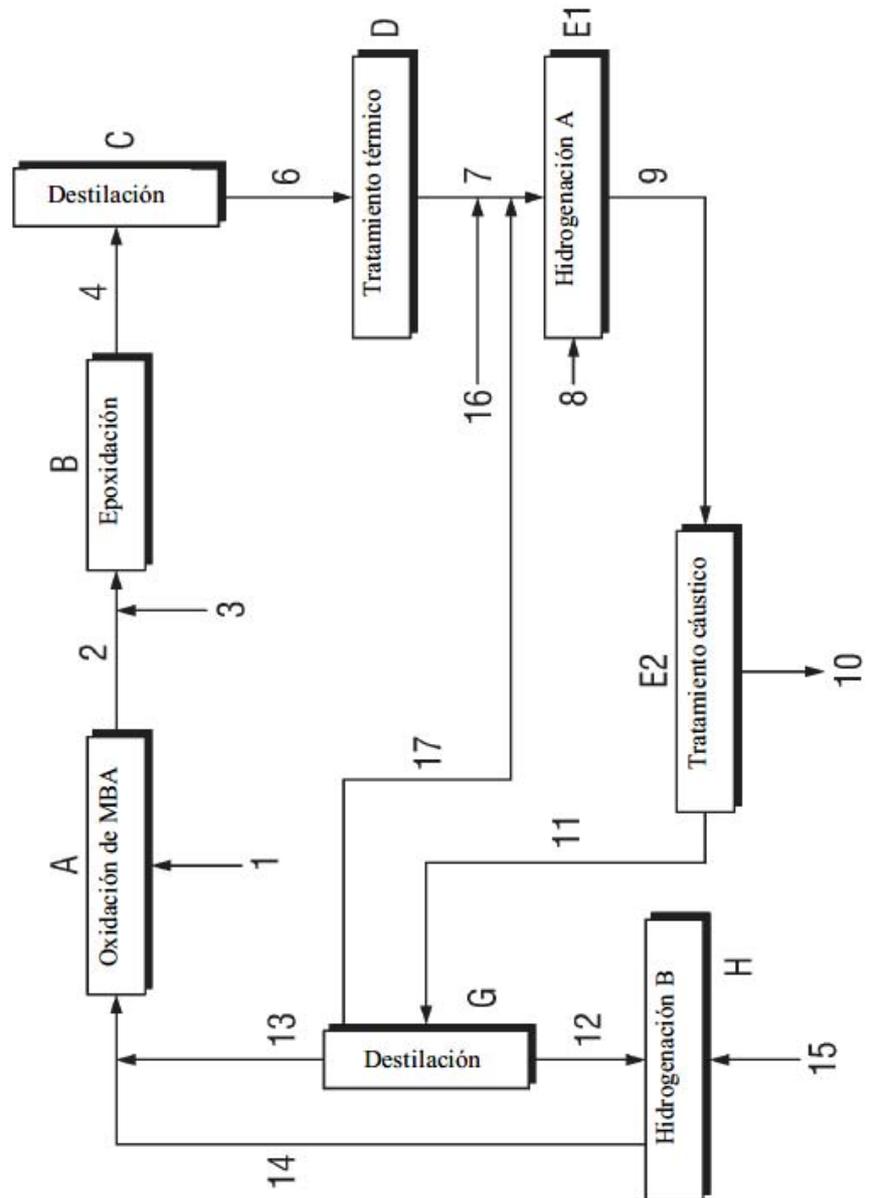


FIG. 2

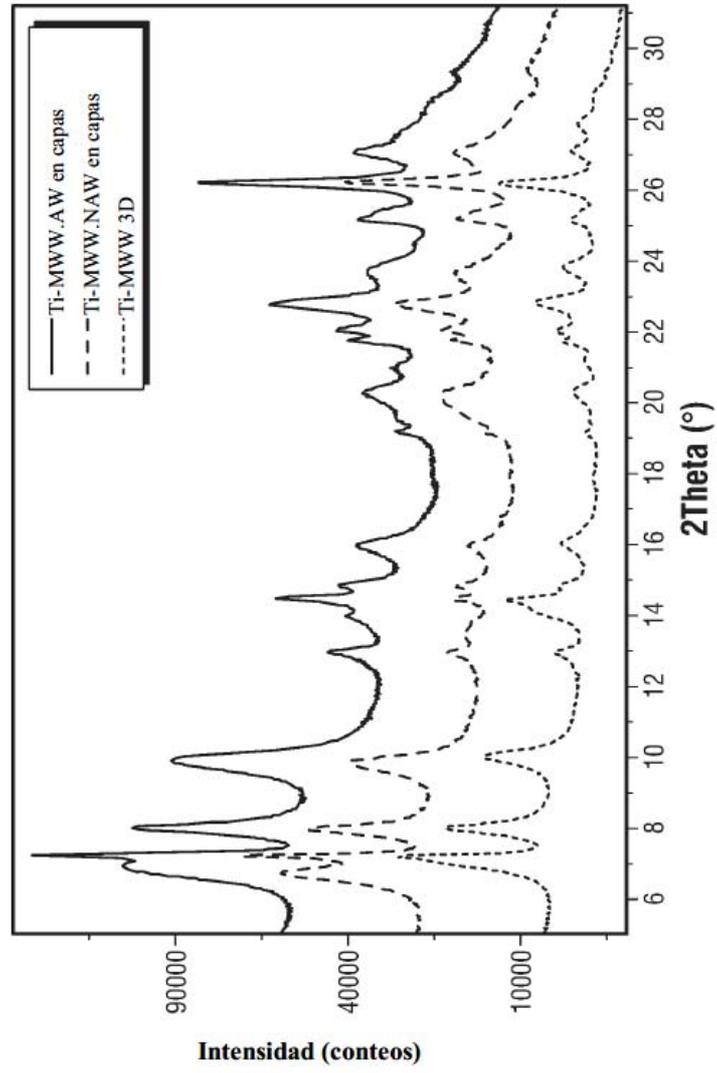


FIG. 3