

SECRETARIA	TECNICA
CLASIFICACION	ACIC
CLASIFICACION	C 07
SUBCLASIFICACION	C

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 449-Sp

382818 - 3

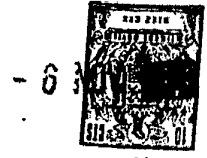


Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la producción de 1,3-diacetoxi-2-metilen-
-propano.

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.



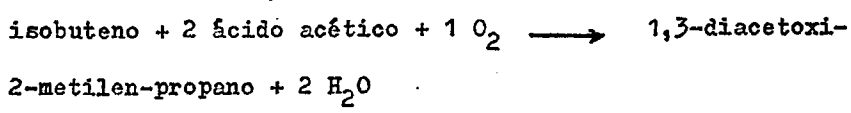
La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano.

Se ha encontrado que puede producirse 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano, de tal manera que isobuteno, oxígeno y ácido acético se hacen pasar a temperaturas de 50 a 250°C en la fase gaseosa sobre catalizadores conteniendo paladio y que del producto de reacción se separan total o parcialmente los compuestos que a la presión normal tienen un punto de ebullición superior a 150°C, y que se devuelven a la reacción total o parcialmente los compuestos que a la presión normal tienen un punto de ebullición inferior a 150°C. Los compuestos que conjuntamente con los materiales de partida Isobuteno, oxígeno y ácido acético, necesarios para la producción de 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano, son devueltos a la reacción, constan esencialmente de: Isobuteno, oxígeno, ácido acético, acetato de metalilo, agua y dióxido de carbono. La reacción puede ser realizada, además, en presencia de cantidades ulteriores de vapor de agua o de compuestos inertes, tales como p.ej. dióxido de carbono, nitrógeno, argón, isobutano. Los componentes de un punto de ebullición superior a 150°C constan esencialmente de 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano. Los mismos ya sea pueden ser utilizados directamente, p.ej. para reacciones químicas, o sea pueden ser liberados, p.ej. por destilación fraccionada, de impurezas eventualmente presentes y así de los mismos puede aislarse el 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano en forma muy pura.



Los componentes del producto de reacción que tienen un punto de ebullición superior a 150°C a la presión normal, contienen el producto deseado 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano. La separación puede ser realizada de tal modo que prácticamente todo el 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano es separado del producto de reacción y que no se devuelve a la reacción ningún 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano. Sin embargo, bajo ciertas circunstancias, puede ser económicamente ventajoso separar el 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano tan solo substancialmente del producto de reacción, de modo que en el producto devuelto a la reacción está contenida todavía cierta proporción de 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano, por ejemplo 1 a 3% del 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano.

La reacción básica del procedimiento según la invención puede ser ilustrada por la ecuación:



La reacción se desarrolla en forma muy selectiva. Prácticamente como único producto secundario se forma una pequeña cantidad de dióxido de carbono, por la combustión del isobuteno a dióxido de carbono. Esta reacción secundaria puede ser ilustrada por la ecuación:



De estas dos ecuaciones se aprecia que, en la reacción de isobuteno con oxígeno y ácido acético, además del 1,3-di-



acetoxi-2-metilen-propano como producto principal, se forman
pequeñas cantidades de agua de reacción y de dióxido de car-
bono. En la devolución de estos componentes de compuestos de
un punto de ebullición inferior a 150°C , en el producto de in-
5 troducción en el reactor, aumentaría el contenido de agua y de
dióxido de carbono. Por ello, es necesario tomar medidas por
las cuales, una vez alcanzado el nivel deseado de vapor de
agua y de dióxido de carbono en el producto de aplicación, se
saca de la circulación una cantidad de agua y de dióxido de
10 carbono correspondiente a la formación de estos productos.
Esto puede hacerse, por ejemplo de tal manera que se enfría el
producto de reacción gaseoso hasta una temperatura inferior a
 50°C a la cual ocurre una separación en una fase líquida y
una fase gaseosa. La fase gaseosa consta esencialmente de iso-
15 buteno, oxígeno y dióxido de carbono. Ahora una parte de esta
fase gaseosa puede ser liberada en forma conocida de dióxido
de carbono y entonces el gas restante puede ser devuelto a la
reacción. La fase líquida formada en el enfriamiento de los
productos de reacción hasta una temperatura inferior a 50°C ,
20 contiene el agua de reacción presente en el producto de aplica-
ción y formada en la reacción. Ahora, de este condensado puede
separarse por destilación la parte de agua que corresponde a
la cantidad de agua formada en la reacción en el respectivo
paso por el reactor, procediéndose p.ej. de tal manera que en
25 en una columna de destilación se obtiene un producto de cabeza

382818



que consta esencialmente de una mezcla azeotrópica de acetato de metalilo y de agua. El acetato de metalilo se forma en la reacción de isobuteno con oxígeno y ácido acético como producto intermedio. Se lo devuelve a la reacción. La mezcla azeotrópica de agua y de acetato de metalilo que tiene el punto de ebullición de 90°C y un contenido de agua de aproximadamente un 32% en volumen, se separa en la condensación en una fase superior que consta esencialmente de acetato de metalilo, y en una fase inferior que consta substancialmente de agua. De la fase inferior pueden separarse eventualmente por destilación pequeñas cantidades de acetato de metalilo disuelto que se devuelven a la reacción, de modo que como producto de fondo de esta columna se obtiene agua pura de reacción que puede descargarse como aguas residuales.

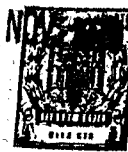
Gracias a estas medidas descritas, a saber, de sacar el agua de reacción y el dióxido de carbono formado en la reacción, de los componentes devueltos de un punto de ebullición inferior a 150°C , se tiene la posibilidad de una devolución total de todos los demás productos de un punto de ebullición inferior a 150°C . Particularmente el acetato de metalilo formado como producto intermedio, puede ser devuelto a la reacción sin separación de los demás componentes, tales como p.ej. agua y ácido acético.

En la realización del procedimiento, ventajosamente puede trabajarse de tal modo que en el producto de aplicación



se ajusta una relación de 1-100 moles de agua/mol de ácido acético. Según la cantidad de agua empleada en el producto de aplicación, en la condensación del producto de condensación gaseoso, se obtiene un producto líquido que consta de una sola
5 fase o que se disgrega en dos fases, a saber, una fase superior que consta esencialmente de acetato de metalilo, ácido acético y 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano, y una fase inferior acuosa que consta substancialmente de agua y ácido acético. Ahora puede trabajarse de tal modo que se entrega la fase superior orgánica
10 totalmente a una columna de destilación, de la cual se retiran por la cabeza los componentes de un punto de ebullición inferior a 150°C y se obtienen como producto de fondo los componentes de un punto de ebullición superior a 150°C. De la fase inferior acuosa puede agregarse al producto de aplicación para
15 esta destilación una parte tal que en la elaboración por destilación finalmente se obtiene la cantidad de agua de reacción como agua residual pura. El resto de la fase inferior acuosa puede ser devuelto a la reacción.

Puede realizarse el procedimiento de tal manera que la fase
20 superior orgánica y una parte de la fase inferior acuosa se descomponen, en una columna de destilación, en un producto de cabeza que consta esencialmente de una mezcla azeotrópica de acetato de metalilo y de agua, y en un producto de fondo que
25 consta substancialmente de acetato de metalilo y de 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano. La mezcla azeotrópica de acetato



de metalilo y de agua, en el enfriamiento, se separa en dos fases: la fase superior que consta esencialmente de acetato de metalilo, es devuelta a la reacción; la fase inferior que consta substancialmente de agua, es liberada, en una columna de destilación, del acetato de metalilo en ella disuelto, y por el fondo de esta columna se retira agua que, como agua residual, puede ser sacada del circuito. De esta manera, agua formada en la reacción puede ser eliminada de las corrientes de circulación. La mezcla consistente en acetato de metalilo y 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano, en una columna ulterior, es separada en acetato de metalilo como producto de cabeza que se devuelve a la reacción, y en 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano que es retirado de la comuna como producto de fondo y que representa el producto de reacción deseado. En la realización del procedimiento, la fase inferior acuosa que es devuelta al evaporador de ácido acético, puede contener, además de ácido acético y agua como productos principales, pequeñas cantidades, p.ej. de la magnitud de 0,5 a 1%, de 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano. En la realización del procedimiento, puede ser ventajoso no devolver este 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano al evaporador de ácido acético, sino separarlo previamente y devolver al evaporador de ácido acético tan solo una mezcla consistente en agua y ácido acético. Las fases superior e inferior pueden contener, además, pequeñas cantidades de componentes de bajo punto de ebullición, particularmente metacroleína.

382818



Las fases superior e inferior contienen, además, isobuteno disuelto. Los componentes de bajo punto de ebullición pueden ser separados, en la elaboración por destilación, de las más diversas maneras en si conocidas.

- 5 En un desarrollo ulterior del procedimiento según la invención, se ha encontrado ahora que el 1,3-diacetoxi-2-metilenpropano puede separarse de mezclas de agua y ácido acético en forma económicamente ventajosa, de tal manera que se extrae la mezcla con acetato de metalilo. En una forma de realización
- 10 técnicamente valiosa del rprocedimiento, como agente de extracción, no se emplea acetato de metalilo puro, sino un acetato de metalilo en bruto que contiene pequeñas cantidades de agua y eventualmente pequeñas cantidades de otros componentes, particularmente p.ej. componentes de bajo punto de ebullición.
- 15 Convenientemente se emplea acetato de metalilo que es obtenido en el transcurso de la elaboración del producto de reacción. Por lo general, tal acetato de metalilo contiene hasta 1% en peso de componentes de bajo punto de ebullición y hasta 2% de
- 20 de ebullición, particularmente la metacroleina. La extracción puede ser efectuada de distintas maneras, particularmente como extracción líquida en contra-corriente.

La reacción es llevada a cabo, de preferencia, a temperaturas de 140 a 200°C y a una presión de hasta 10 atmósferas

25 de presión relativa.



1972

El paladio contenido en el catalizador, puede estar presente como metal o en forma de compuestos que, de preferencia, están presentes en condición substancialmente libre de halógeno, de azufre y de nitrógeno, p.ej. como óxido de paladio, acetato de paladio, benzoato de paladio, propionato de paladio, acetil-
5 acetonato de paladio, hidróxido de paladio.

El catalizador contiene ventajosamente compuestos alcalinos que constan de acetatos alcalinos, o compuestos alcalinos que bajo las condiciones de la reacción se transforman por lo menos
10 parcialmente en acetatos alcalinos, p.ej. formiatos, propionatos, hidróxidos, carbonatos, fosfatos, boratos, citratos, tartratos, lactatos. Ejemplos de los compuestos alcalinos son compuestos de potasio, sodio, litio, rubidio y cesio.

Como compuestos alcalinos entran en consideración: acetato
15 de litio, acetato de potasio, acetato de sodio, acetato de rubidio, acetato de cesio, hidróxido de sodio, carbonato de potasio e hidrógeno, carbonato de sodio, borato de sodio, fosfato de potasio, aluminato de sodio, formiato de potasio, propionato de potasio, citrato de potasio, lactato de sodio.

20 Además, al catalizador pueden agregarse metales o compuestos que ejercen influencia sobre la actividad y selectividad del catalizador. Aditivos apropiados son, p.ej. metales de los grupos V a VIII del sistema periódico y/u oro y/o cobre, pudiendo los metales estar presentes también como compuestos que
25 son substancialmente exentos de halógeno, azufre y nitrógeno.



A título de ejemplo, como aditivos sean mencionados: oro, platino, iridio, rutenio, rodio, como metales, óxidos o hidróxidos, así como óxidos, hidróxidos, acetatos, acetilacetatos, sus productos de descomposición o de transformación de los elementos
5 hierro, manganeso, cromo, tungsteno, molibdeno, tales como acetilacetato de hierro, acetilacetato de manganeso, acetilacetato de cromo, ácido tungstico, ácido molibdico, naftenato de manganeso. Como aditivos se emplean preferiblemente compuestos de hierro substancialmente libres de halógeno, azufre y nitró-
10 geno, p.ej. acetato de hierro, acetilacetato de hierro, formiato de hierro.

De preferencia, los catalizadores se encuentran sobre soportes. Como soportes para los catalizadores pueden emplearse, por ejemplo: ácido silícico, silicatos naturales o sintéticos,
15 carbón activo, óxido de aluminio, espinelas, piedra pómez, dióxido de titanio. Son preferidos tales soportes que tienen una elevada resistencia al agua y ácido acético, tales como p.ej. ácido silícico.

El catalizador puede ser utilizado, p.ej. en forma de pil-
20 doras, pequeñas mediaslunas o bolitas, por ejemplo en forma de bolitas de 4 a 6 mm de diámetro.

La preparación de los catalizadores puede ser efectuada de las más distintas maneras. El paladio en forma de una sal soluble, p.ej. como solución acuosa de paladato de sodio, puede
25 ser impregnado sobre el soporte. Subsiguientemente puede tra-



tarse el catalizador con agentes reductores acuosos, p.ej. hidracina, y reducirse el paladio al metal. Sin embargo, puede realizarse la reducción tambien con agentes reductores gaseosos, tales como p.ej. hidrógeno. Pueden impregnarse los compuestos
5 de paladio sobre el soporte y entonces transformarlos por un tratamiento con un hidróxido de álcali en compuestos de paladio insolubles en agua, p.ej. en hidróxido de paladio. Los catalizadores obtenidos despues del tratamiento descrito, son liberados, por lavado, de sales inorgánicas, tales como p.ej. cloruros de álcalis, y subsiguientemente son secados. En el caso de
10 la transformación de las sales de paladio en hidróxidos de paladio, puede reducirse el catalizador al metal, antes o despues del lavado, mediante agentes reductores acuosos o gaseosos, tales como p.ej. hidracina, hidrógeno o etileno.

15 Además, compuestos orgánicos de paladio y eventualmente de hierro pueden ser impregnados conjuntamente en un disolvente orgánico y subsiguientemente secados, aplicándose p.ej. temperaturas de secamiento de 50 a 150°C.

20 Sobre los catalizadores preparados según los más diversos métodos, pueden entonces impregnarse acetatos alcalinos u otros compuestos alcalinos a partir de soluciones acuosas. Subsiguientemente puede secarse el catalizador a temperaturas de 50° a 200°C. Bajo las condiciones del secamiento puede producirse una descomposición o transformación parcial o total de compues-
25 tos orgánicos de paladio o hierro.



El catalizador acabado ventajosamente contiene, calculado como metal, 1 a 10 g de paladio y 1 a 50 g de acetato de álcali por litro de catalizador. En el caso de que se emplean otros metales o compuestos metálicos como aditivos, el catalizador
5 acabado puede contener estos metales - calculados como metal - p.ej. en cantidades de 0,1 a 10 g. Los materiales de partida aplicados para el procedimiento según la invención, de preferencia, deben ser exentos de compuestos de halógeno, azufre y nitrógeno.

10 Mientras que, en la aplicación de pequeñas cantidades de agua, los acetatos alcalinos abandonan paulatinamente el catalizador, esto no ocurre a un grado amplio en la aplicación de mayores cantidades de agua en el producto de aplicación. Una nueva adición de acetatos alcalinos, por lo general, no es necesaria o tan solo a mayores intervalos de tiempo. En el caso
15 de necesidad, la adición puede efectuarse, p.ej. de tal manera que en la corriente de gas caliente, antes de la entrada en la reacción, se introducen pequeñas cantidades de acetatos alcalinos, p.ej. en forma de una solución diluida de acetatos alcalinos en agua y/o ácido acético, pudiendo inyectarse la solución
20 en forma líquida directamente en la corriente de gas caliente y evaporársela en la última.

La reacción es llevada a cabo ventajosamente en reactores tubulares. Dimensiones apropiadas de los tubos de reacción son
25 p.ej. de 4 a 8 m de longitud y de 20 a 50 mm de diámetro. El



calor de reacción puede ser desviado ventajosamente por líquidos refrigerantes en ebullición, p.ej. agua a presión, en camisas de los tubos de reacción. El 1,3-diacetoxi-2-metilenpropano sirve de material de partida para la producción de

5 1,3-dihidroxi-2-metilenpropano que puede obtenerse del primero por hidrólisis. Para la producción de 1,3-dihidroxi-2-metilenpropano, en la literatura hay descriptos dos caminos, a saber, en Mooradian y Cloke: (Journal American Chemical society 67, 942 (1945) y Uguine: Patente francesa No. 1.350.723 del 22 de

10 de Diciembre de 1963).

Ejemplo 1

La planta utilizada para la producción de 1,3-diacetoxi-2-metilenpropano por reacción de isobuteno, oxígeno y ácido acético, sea descripta con referencia a la Figura 1 de los dibujos acompañados:

15

Por vía del conducto 1, se introduce ácido acético en el recipiente de evaporación V. El ácido acético es evaporado por introducción de isobuteno gaseoso, por vía del conducto 2, en el evaporador V. La mezcla gaseosa de ácido acético e isobuteno

20 pasa por el conducto 4 al recalentador H y aquí es calentada a la temperatura de reacción. La mezcla gaseosa calentada llega por vía del conducto 5 al reactor R. Por vía del conducto 3 se agrega oxígeno; la mezcla de isobuteno, ácido acético y oxígeno pasa por vía del conducto 6 al reactor R. El producto

25 de reacción gaseoso entra, por vía del conducto 7, en el refri-



gerador K 1, en el cual es enfriado hasta 20°C. El producto de
reacción enfriado llega, por vía del conducto 8, al recipiente
separador T 1, en el cual se produce una separación en una fa-
se gaseosa y una fase líquida. La fase gaseosa es retirada por
5 vía del conducto 9; después de quitarle por vía del conducto 10
una cantidad de dióxido de carbono correspondiente a la forma-
ción de dióxido de carbono, la fase gaseosa es devuelta, por
vía del conducto 11 al evaporador V. La fase inferior líquida
del recipiente separador T 1 se hace entrar, por vía del con-
10 ducto 12, en el recipiente separador T 2. Aquí se produce una
separación en una fase superior orgánica y una fase inferior
acuosa. La fase superior orgánica se hace pasar totalmente y la
fase inferior acuosa se hace pasar parcialmente, por vía de los
conductos 13 y 14 y el conducto común 16, a la columna de des-
15 tilación D 1. El resto de la fase acuosa es devuelto, por vía
del conducto 15, al evaporador V. Por la cabeza de la Columna
D 1 y por vía del conducto 17, se retira una mezcla azeotrópica
que consta de acetato de metalilo y de agua y que tiene el pun-
to de ebullición de 90°C, se condensa la mezcla en el refrige-
20 rador K 2 y se la entrega, por vía del conducto 18, al reci-
piente separador T 3. Aquí se produce la separación en una fase
superior orgánica y una fase inferior acuosa. La fase inferior
acuosa es liberada en la columna D 2 por destilación de las
partes todavía disueltas de acetato de metalilo retiradas como
25 producto de cabeza por vía del conducto 20; el producto de fondo



que consta prácticamente de agua pura, es retirado como agua residual por vía del conducto 24. La fase superior del recipiente de separación T 3 es retirada por vía del conducto 21 y es reunida con el producto que viene del conducto 20 y es devuelta, por vía de los conductos 22, 27 y 28, al evaporador V. El producto de fondo de la columna D 1 es suministrado, por vía del conducto 23, a la columna de destilación D 3. Aquí se produce la separación en compuestos de un punto de ebullición inferior a 150°C que son devueltos, por vía de los conductos 26, 27 y 28 al evaporador V, y en componentes de un punto de ebullición superior a 150°C que constan esencialmente de 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano y que son retirados por vía del conducto 25. La separación de los componentes del producto de reacción que tienen un punto de ebullición inferior a 150°C, y la devolución de estos componentes al reactor, así como la separación de los componentes del producto de reacción que tienen un punto de ebullición superior a 150°C, quedan así concluidas. En cuanto al procedimiento total, al sistema se suministran: por el conducto 1 ácido acético, por el conducto 2 isobuteno y por el conducto 3 oxígeno. El producto de reacción deseado 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano es retirado por vía del conducto 25; los productos secundarios formados en la reacción son retirados por vía del conducto 10 (dióxido de carbono) y del conducto 24 (agua de reacción). Todas las demás corrientes de productos son devueltas.

382818



Los ensayos fueron realizados en un tubo de reacción de una longitud de 2,50 m y de un diámetro interior de 25 mm. Se carga este tubo de reacción con 1 litro de un catalizador que constaba de bolitas de un diámetro de 5 mm y que contenía

5 3,3 g de paladio como metal y 30 g de acetato de potasio por litro de un soporte de ácido silícico. La reacción se llevó a cabo a 1 atmósfera de presión relativa y a 155°C. El ácido acético fué suministrado, por vía del conducto 1, en tal cantidad que en el producto de introducción en el reactor se man-

10 tiene una relación de aproximadamente 8 moles de agua por mol de ácido acético. Del producto gaseoso proveniente del conducto 9 se sacó tanto dióxido de carbono que el gas en el conducto 11 tenía un contenido de 10% de dióxido de carbono. En el reactor se introdujeron por hora 15 moles de isobuteno y 2 moles de

15 oxígeno. En el evaporador V se mantuvo la temperatura a 100°C. El producto de aplicación introducido, por vía del conducto 6, en el reactor constaba esencialmente de: Isobuteno, oxígeno, ácido acético, acetato de metalilo, agua y dióxido de carbono. Los ensayos fueron realizados durante un lapso de tiempo de

20 500 horas. Durante este tiempo, como término medio, se obtuvieron por hora 50 g de 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano. Del isobuteno que se hizo reaccionar, fueron transformados aproximadamente 90% en 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano y aproximadamente 10% en dióxido de carbono.

25



Ejemplo 2

A continuación se explicará en base a un esquema de flujo representado en la Figura 2, una forma de realización técnica de la elaboración de un producto de reacción líquido que
5 consta esencialmente de acetato de metalilo, 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano, agua y ácido acético.

Después de la condensación del producto de reacción gaseoso, se obtiene un producto líquido que consta esencialmente de acetato de metalilo, 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano, agua
10 y ácido acético y que contiene eventualmente isobuteno disuelto y pequeñas cantidades de componentes de bajo punto de ebullición. Este producto líquido es suministrado, por vía del conducto 1, al recipiente separador A, en el cual se produce una separación en una fase superior que consta esencialmente de
15 acetato de metalilo y de 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano, y en una fase inferior que consta substancialmente de agua y ácido acético. La fase superior se hace pasar, por vía de los conductos 2 y 5, y una parte de la fase inferior, por vía de los conductos 4 y 5, a la columna de destilación B. Por la cabeza
20 de la columna de destilación, se retira una mezcla azeotrópica que tiene el punto de ebullición de aproximadamente 90°C y que consta de acetato de metalilo y agua y que contiene aproximadamente 32% en volumen de agua. El producto, después de pasar por el conducto 6, es enfriado en el refrigerador C y entra,
25 por vía del conducto 7, en el separador D, en el cual se



produce una separación en una fase superior que consta esencialmente de acetato de metalilo, y en una fase inferior que consta substancialmente de agua. Del separador D pueden retirarse, por vía del conducto 18, en estado gaseoso, los compuestos gaseosos, p.ej. isobuteno, que no son condensados. La fase inferior es entregada, por vía del conducto 9, a una columna de destilación E, del cual por la cabeza se retira el acetato de metalilo en ella disuelto - conjuntamente con pequeñas cantidades de agua - y se lo devuelve, por vía del conducto 10 al refrigerador C. Por el fondo de esta columna, por vía del conducto 11, se retira del sistema agua pura como agua residual. La cantidad de la corriente 4 es ajustada de tal modo que por el conducto 11 se retira una cantidad de agua que corresponde a la cantidad de agua de reacción formada. De esta manera se consigue que, en la devolución de las corrientes de producto, la cantidad de agua no aumenta en los productos de circulación. La fase superior en el separador D es retirada por vía del conducto 8 y es entregada a la parte inferior de un extractor de contra-corriente F. El producto suministrado por el conducto 8 que consta esencialmente de acetato de metalilo, extrae ahora en contra-corriente la fase inferior acuosa del separador A, la que es suministrada, por vía del conducto 3, a la parte superior del extractor de contra-corriente F. Por el fondo del extractor de contra-corriente F se retira una mezcla de agua y ácido acético, libre de 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano.



Por la cabeza del extractor de contra-corriente F, por vía del conducto 12, se retira una mezcla de acetato de metalilo y de 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano que entonces es suministrada por vía del conducto 5 a la columna B. El 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano que de la corriente 3 en el extractor de contra-corriente F es extraído con el acetato de metalilo, llega así a la columna B y es retirado por el fondo de esta columna B conjuntamente con acetato de metalilo y 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano suministrado por los conductos 2 y 4 de la columna B, y es entregado, por vía del conducto 18, a la columna H. Por la cabeza de la columna H se retiran, por vía del conducto 15, acetato de metalilo y ácido acético y eventualmente agua, mientras que por el fondo de la columna H, por vía del conducto 17, se retira 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano. En la realización continua del procedimiento, en los productos de circulación, pueden enriquecerse pequeñas cantidades de componentes de bajo punto de ebullición, p.ej. metacroleína. Estos componentes están contenidos en parte en la mezcla de agua y ácido acético que es retirada del fondo del extractor de contra-corriente F por vía del conducto 13. Una posibilidad de descarga para estos componentes de bajo punto de ebullición puede encontrarse solamente de tal manera que se retiran estos componentes de bajo punto de ebullición de la cabeza de una columna G por vía del conducto 14. Entonces en ^{el}fondo de la columna G (conducto 16) se obtiene una mezcla pura de ácido acético y.



agua que contiene todavía cantidades insignificantes de acetato de metalilo disuelto. Este producto es evaporado en el evaporador de ácido acético y entonces es entregado en estado gaseoso al reactor.

5

Ejemplo 3

Un producto de la siguiente composición:

agua	80% en peso
ácido acético	18,5% en peso
acetato de metalilo	0,8% en peso
10 / 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano	0,7% en peso

es extraído cuatro veces con acetato de metalilo saturado de agua. Se aplican cada vez 20 ml de acetato de metalilo por 100 ml de mezcla de agua-ácido acético. Se obtienen los siguientes resultados:

15

	1,3-diacetoxi-2-metilen-propano % en peso
Aplicación	0,70
primera extracción	0,11
segunda extracción	0,03
tercera extracción	<0,01

20



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones
5. anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente presentadas en Alemania números P 19 42 014.5 de 19 de agosto de
10. 1.969 y P 20 03 933.2 de 29 de enero de 1.970 acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20
15. años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE 1,3-DIACETOXI-2-METILEN-PROPANO; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª - Procedimiento para la producción de 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano, caracterizado
20. porque isobuteno, oxígeno y ácido acético se hacen pasar en la fase gaseosa a temperaturas de 50 a 250°C sobre catalizadores conteniendo paladio, del producto de reacción se separan total o parcialmente los
25. componentes que a la presión normal tienen un punto de ebullición superior a 150°C y los componentes que a la presión normal tienen un punto de ebullición inferior a 150°C, se devuelven total o parcialmente a la reacción.
30. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador contiene



adiciones de acetatos alcalinos o compuestos alcalinos que bajo las condiciones de reacción se transforman por lo menos parcialmente en acetatos alcalinos.

5. 3ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador, calculado como metal, contiene 1 a 10 g de paladio y 1 a 50 g de acetato alcalino por litro de catalizador.

10. 4ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el catalizador contiene adiciones de metales o de compuestos de metales de los grupos V a VIII del sistema periódico y/o de oro y/o de cobre.

15. 5ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el catalizador contiene adiciones de compuestos de hierro.

20. 6ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se enfría el producto de reacción gaseoso hasta una temperatura de 50°C y se lo separa, en un separador, en una fase gaseosa y una fase líquida.

25. 7ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el producto de partida contiene 1 a 100 moles de agua, calculada sobre ácido acético.

30. 8ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en el producto de partida se emplean tales cantidades de agua que, al enfriarse el producto de reacción hasta debajo de 50°C, el condensado obtenido se separa en una fase



superior orgánica y una fase inferior acuosa.

5. 9ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la fase superior orgánica obtenida en la condensación de los componentes líquidos, y una parte de la fase inferior acuosa, en una primera columna de destilación, por destilación azeotrópica, son liberadas del agua de reacción y en una segunda destilación se separan los componentes de un punto de ebullición superior a 150°C y el resto de la fase inferior acuosa se devuelve a la reacción.

10. 10ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque del producto de reacción se aíslan el 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano y las cantidades de agua de reacción y de dióxido de carbono, formadas como productos secundarios, y los demás productos de reacción se devuelven a la reacción.

20. 11ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque del producto de reacción se separa el acetato de metalilo formado como producto secundario y se lo devuelve a la reacción.

25. 12ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque del producto de reacción se separa el acetato de metalilo en mezcla con ácido acético no reaccionado y con agua y se lo devuelve a la reacción.

30. 13ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la eliminación del agua de reacción del producto de reacción es

Handwritten mark resembling a signature or initials.

6 NOV 1971

efectuada por destilación azeotrópica con el acetato de metalilo formado como producto secundario.

5. 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque isobuteno, oxígeno y ácido acético se hacen pasar en la fase gaseosa a temperaturas de 50 a 250°C sobre catalizadores conteniendo paladio y del producto de reacción se separan total o parcialmente los componentes que a la presión normal tienen un punto de ebullición superior a 150°C, mientras que los componentes que a la presión normal tienen un punto de ebullición inferior a 150°C, se devuelven total o parcialmente a la reacción, empleándose en el producto de partida tales cantidades de agua que el condensado obtenido con el enfriamiento del producto de reacción gaseoso hasta una temperatura debajo de 50°C, se separa en una fase superior orgánica y una fase inferior acuosa, y extrayéndose la fase inferior acuosa con acetato de metalilo para la separación del 1,3-diacetoxi-2-metilenpropano en ella contenido.
- 10.
- 15.
- 20.

15^a - Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque, para la extracción, se aplica un acetato de metalilo en bruto que contiene hasta 2% en peso de agua y hasta 1% en peso de otros componentes.

25.

16^a - Procedimiento según las reivindicaciones 14 y 15, caracterizado porque la fase inferior acuosa, después de la separación del 1,3-diacetoxi-2-metilenpropano en ella contenido se libera por destilación total o parcialmente de productos que tienen

30.



un punto de ebullición inferior a aquél del acetato de metalilo.

5. 17ª - Procedimiento según las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado porque la fase superior orgánica obtenida por la condensación de los componentes líquidos, y una parte de la fase inferior acuosa se liberan, en una primera columna de destilación, por destilación azeotrópica, del agua de reacción y en una segunda destilación se separan los componentes de un punto de ebullición superior a 150°C, mientras que el resto de la fase inferior acuosa, después de la separación del 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano en ella contenido, se devuelve a la reacción.

15. 18ª - Procedimiento según las reivindicaciones 14 a 17, caracterizado porque del producto de reacción se separan el 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano y las cantidades de agua de reacción y de dióxido de carbono formadas como productos secundarios, mientras que los demás productos de reacción se devuelven a la reacción.

25. 19ª - Procedimiento según las reivindicaciones 14 a 18, caracterizado porque del producto de reacción se separa el acetato de metalilo formado como producto intermedio y se lo devuelve a la reacción eventualmente en mezcla con ácido acético no reaccionado y agua.

30. 20ª - Procedimiento según las reivindicaciones 14 a 19, caracterizado porque la eliminación del agua de reacción del producto de reacción es efectuada por destilación azeotrópica con el acetato de me-

1/1



6

talilo formado como producto intermedio.

5. 21ª - Procedimiento según las reivindicaciones 14 a 20, caracterizado porque el catalizador contiene adiciones de acetatos de álcalis o compuestos alcalinos que bajo las condiciones de reacción se transforman por lo menos parcialmente en acetatos alcalinos.

10. 22ª - Procedimiento según las reivindicaciones 14 a 21, caracterizado porque el catalizador, calculado como metal, contiene 1 a 10 g de paladio y 1 a 50 g de acetato alcalino por litro de catalizador.

15. 23ª - Procedimiento según las reivindicaciones 14 a 22, caracterizado porque el catalizador contiene adiciones de metales o compuestos de metales de los grupos V a VIII del sistema periódico y/o del oro y/o del cobre.

24ª - Procedimiento según las reivindicaciones 14 a 23, caracterizado porque el catalizador contiene adiciones de compuestos de hierro.

20. 25ª - Procedimiento para la producción de 1,3-diacetoxi-2-metilen-propano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 6 NOV. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
D. GOMEZ ACESO Y MODER
Firmador: F. Hernández Ruiz

382818

v/

382818

ESCALA
VARIABLE

- 6 NOV 1971

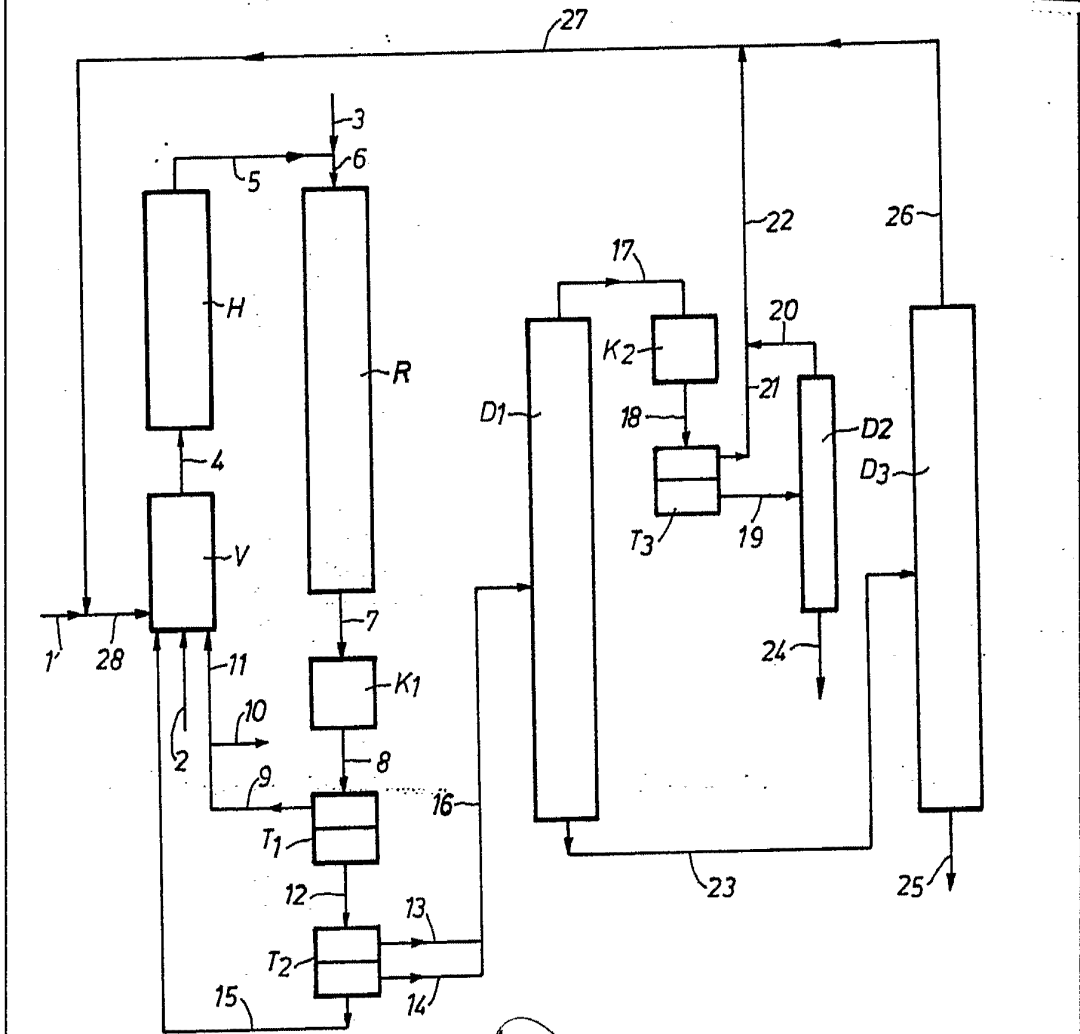


FIG. 1

6 NOV 1971
A. GOMEZ ACEBO

382818

ESCALA
VARIABLE



6 NOV

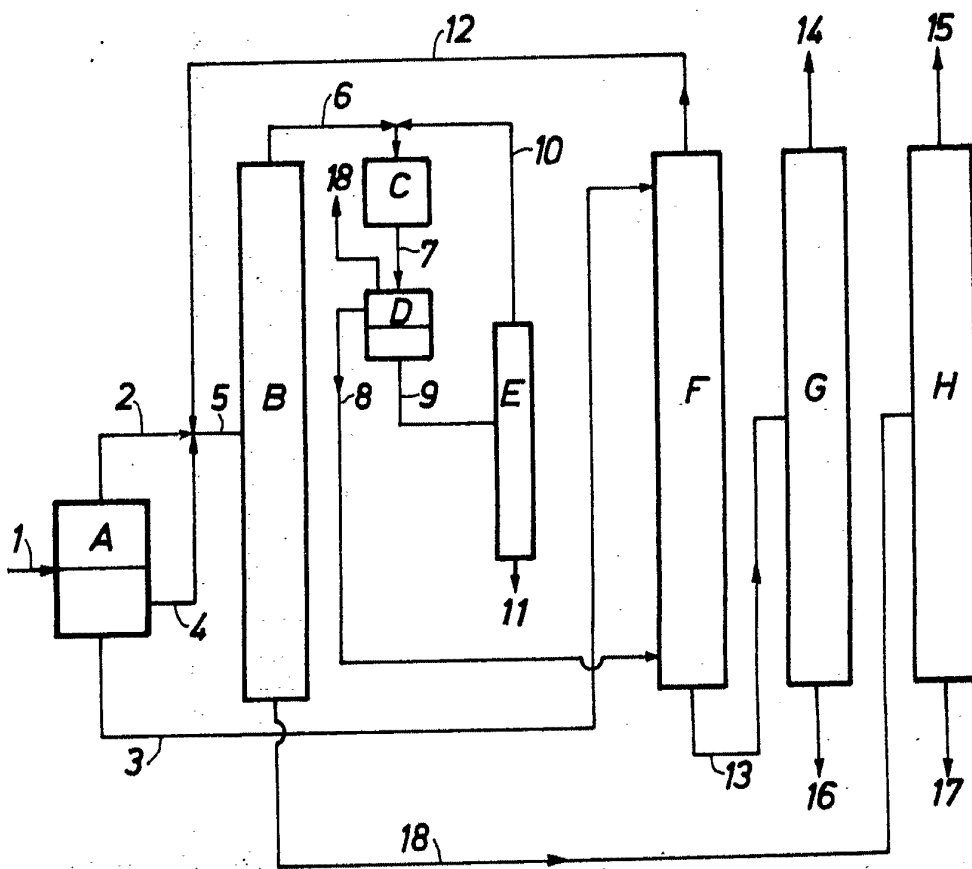


FIG. 2

6 NOV 1970

GOMEZ ACEBO Y CA
S. de Ingenieros

