

383223



383223

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
Clase <u>C-07</u>
Subclase <u>C</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en Knapsack
bei Köln, (Alemania); por: "PROCEDIMIEN-
TO PARA LA PREPARACION DE ACROLEINA".

-----ooo000ooo-----

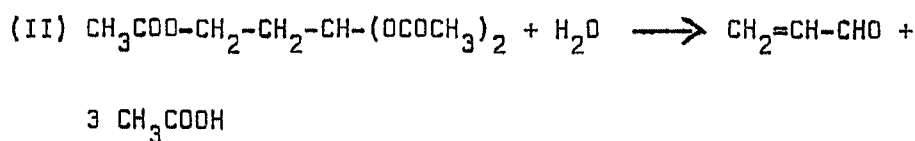
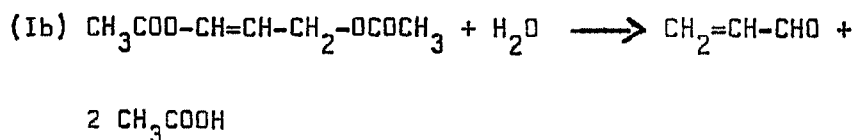
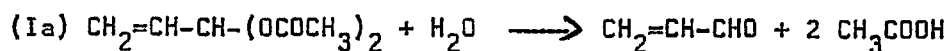
El invento concierne a un procedimiento para la pre-
paración de acroleína, el cual está caracterizado porque se
calienta 3,3-diacetoxipropeno-(1), 1,3-diacetoxipropeno-(1) o
1,1,3-triacetoxipropano con agua en presencia de un catalizador
5 ácido, y porque se separa por destilación la acroleína obtenida
en este caso por hidrólisis con separación de ácido acético.
En calidad de catalizadores se puede emplear un intercambia-
dor de iones ácido, un ácido mineral diluido o también el áci-
do acético separado durante la hidrólisis, eventualmente utili-
zando presión elevada.
10

Los aldehidos insaturados son valiosas sustancias de
partida para síntesis orgánicas. Así, se puede preparar ácido



acrílico por oxidación de acroleína. Para la preparación de acroleína son conocidos algunos procedimientos. En una parte de estos procedimientos son insatisfactorios los rendimientos, y otros procedimientos a su vez no son suficientemente rentables por causa de la elección de sustancias de partida demasiado costosas. Ahora bien, el procedimiento de acuerdo con el invento hace posible preparar acroleína con rendimiento especialmente elevado a partir de sustancias, que por su parte se pueden obtener a partir de propileno de acuerdo con las solicitudes de patente alemanas P 19 45 528.8 y P 19 45 529.9.

Es sabido que se pueden hacer reaccionar propileno, ácido acético y oxígeno molecular en presencia de catalizadores de paladio para formar acetato de alilo, con elevado rendimiento. Además, en las dos solicitudes de Patente alemanas arriba citadas se describe que se puede hacer reaccionar acetato de alilo por reacción ulterior con ácido acético y oxígeno molecular en presencia de catalizadores de paladio para formar 3,3- y 1,3-diacetoxipropeno-(1), estando presente este último en forma de isómero cis y trans. Por un desdoblamiento hidrolítico de los diacetoxipropenos resulta acroleína con rendimiento casi cuantitativo, de acuerdo con el invento (ecuaciones Ia y Ib). Carece de importancia el que durante el desdoblamiento hidrolítico esté presente 1,3,3-triacetoxipropano, que resulta por adición de ácido acético a los diacetoxipropenos, dado que éste también forma acroleína (ecuación II).



5

EJEMPLO 1

Preparación de acroleína a partir de 3,3-diacetoxipropeno-(1).

158 g (= 1 mol) de 3,3-diacetoxipropeno-(1) puro, que se ha-
 bía obtenido por reacción de acetato de alilo con ácido acético y oxí-
 geno molecular así como por subsiguiente tratamiento destilativo, se
 10 calentaron a ebullición con 100 g de agua y aproximadamente 10 g de
 un intercambiador de iones ácido usual en el comercio (Lewatit S100)
 en un matraz con columna de destilación montada encima de ella (tem-
 peratura del alambique aproximadamente 95 hasta 100°C). Por la par-
 15 te superior de la columna se retiró de modo continuo a 52°C, acroleí-
 na. La acroleína obtenida (54 g, correspondientes a un rendimiento de
 la hidrólisis de 96,5%) estaba, de acuerdo con la investigación ana-
 lítica, libre de subproductos.

EJEMPLO 2

20 Preparación de acroleína a partir de 1,3-diacetoxipropeno-(1).

158 g (= 1 mol) de una mezcla de cis- y trans- 1,3-diaceto-
 xipropeno-(1), que también se había obtenido por reacción de acetato
 de alilo con ácido acético y oxígeno molecular y por subsiguiente tra-



tamiento destilativo, después de añadir 100 g de agua y 10 g del mismo intercambiador de iones, efectuando el ensayo del mismo modo que en el ejemplo 1, también proporcionó acroleína con rendimiento casi cuantitativo.

5

EJEMPLO 3

10

Si se hidrolizan los diacetoxipropenos con la misma cantidad ponderal de ácido sulfúrico acuoso aproximadamente al 5%, se obtiene, de acuerdo con los ejemplos 1 y 2, sólo un rendimiento de la hidrólisis de 78 a 82% con simultánea coloración oscura del residuo en el matraz de hidrólisis. La reacción, en el caso de emplear ácido sulfúrico diluido discurre aproximadamente con una rapidez cuatro veces mayor que con el intercambiador de iones ácido.

15

Con la misma cantidad de ácido fosfórico acuoso al 5% se pudieron obtener rendimientos de acroleína hasta de 85%.

EJEMPLO 4

20

Preparación de acroleína a partir de 1,1,3-triacetoxipropano.

El 1,1,3-triacetoxipropano resulta por adición de ácido acético a 3,3- ó 1,3- diacetoxipropeno-(1) en presencia de cantidades catalíticas de ácido sulfúrico o de trifluoruro de boro.

25

218 g (= 1 mol) de 1,1,3-triacetoxipropano recientemente destilado en vacío fueron calentados a ebullición bajo la presión normal con 100 g de agua y 10 g del intercambiador de iones ácido Lewatit S 100 en un matraz con columna de destilación



montada encima (temperatura del alambique aproximadamente 95 hasta 100°C). Por la parte superior de la columna se pudieron retirar de modo continuo 52 g de acroleína pura, correspondientes a un rendimiento de 92,9%.

5 EJEMPLO 5

200 g de una mezcla de partes iguales de 3,3- y 1,3-diacetoxipropeno-(1) se calentaron a reflujo con 250 ml de agua y 30 g de ácido acético puro. Por la parte superior de la columna de destilación montada encima se pudieron, retirar después
10 de 2 horas, en total 68 g de acroleína, lo cual corresponde a un rendimiento de 96%, referido a la mezcla de diacetoxipropenos empleada.

Se puede hidrolizar la mezcla de diacetoxipropenos también con agua pura. Tan pronto ha resultado una cierta cantidad de
15 ácido acético a causa de la hidrólisis, éste actúa autocatalíticamente y se hidroliza con rapidez la cantidad principal de la mezcla de diacetoxipropenos.

