

384023

HOE 69/F 276

384023



384023

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>C.07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESLLSCHAFT, vormals Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en
Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALCOHOL ALILICO".

Memoria descriptiva

Para la obtención de alcohol alílico se conocen ya,
entre otros, unos procedimientos que parten de cloruro alíli
co o de acetato alílico. La hidrólisis de cloruro alílico se
verifica con álcalis en distintas condiciones. Cuando se em-
5 plea acetato alílico, la hidrólisis puede ser ejecutada con

384023



10 hidróxidos alcalinos o, en general, con óxidos o hidróxidos metálicos con simultánea formación de sales de ácido acético, o con ácidos minerales, como ácido sulfúrico, o también intercambiadores ácidos de iones. Como producto secundario - de la hidrólisis se obtiene, entre otros productos, éster dialílico.

15 Todos los procedimientos hasta aquí descritos para la hidrólisis de acetato de alilo tienen el inconveniente de que, para su ejecución, son necesarios productos químicos auxiliares que aumentan el coste de la obtención industrial de alcohol alílico partiendo de acetato alílico, pudiéndose recuperar, en el caso de la hidrólisis alcalina, sólo mediante una fase adicional del procedimiento, en forma de ácido acético, el ácido acético contenido en el acetato de alilo, debido a los acetatos metálicos obtenidos forzosamente en relación estequiométrica con respecto al alcohol alílico formado.

25 Ahora bien, se ha descubierto un procedimiento para la obtención de alcohol alílico por hidrólisis de acetato de alilo caracterizado por hacerse reaccionar bajo presión acetato de alilo y agua en la relación molar de 1:1 a 1:10, y preferiblemente de 1:2 a 1:5, a temperaturas de 150 - 350°C., y preferiblemente de 170 - 250°C.

30 Mediante el procedimiento de la invención, puede ejecutarse la transformación de acetato alílico y agua en



384023

alcohol alílico y ácido acético sin el empleo de productos químicos auxiliares, con un rendimiento en alcohol alílico de más de 95% y un rendimiento prácticamente cuantitativo en ácido acético.

35 Ha sido sorprendente comprobar que a las temperaturas, tiempos de permanencia y presiones empleados para la hidrólisis no se forman sino en medida mínima reacciones secundarias reductoras del rendimiento, ya que es sabido que el acetato alílico puede ser polimerizado térmicamente bajo
40 presión ya mediante un calentamiento a 210° C., y respectivamente que, al calentarse ácido acético con acetato de alilo, se forma diacetato glicólico de propileno. Además, era de esperar la formación de elevadas proporciones de éter dialílico, ya que, por ejemplo en la hidrólisis alcalina de cloruro o
45 acetato de alilo, se forman ya a temperaturas inferiores a las temperaturas de la invención grandes cantidades de éter dialílico.

La relación molar entre el acetato de alilo y el agua puede ser variada dentro de amplios límites. Sin embargo, es conveniente no trabajar demasiado cerca de la relación estequiométrica del acetato de alilo y del agua de 1:1 porque, con bajas proporciones de agua, además de bajar el grado de hidrólisis, aumenta la formación de productos secundarios. El empleo de un exceso de agua demasiado grande, por ejemplo de
50 más de 10 mol por mol de acetato de alilo, es menos económico,
55

384023



debido a las soluciones diluídas de alcohol alílico resultantes, que cuando se trabaja dentro de los límites preferidos de la relación molar entre el acetato de alilo y el agua de 1:2 a 1:5.

60 La temperatura de la reacción no está estrictamente limitada. Como la duración del calentamiento necesaria para alcanzar un determinado grado de hidrólisis disminuye al subir la temperatura, no se debería trabajar por debajo de 150° C.; hacia valores elevados, la temperatura de la reacción está limitada por la creciente formación de productos secundarios. La temperatura de la reacción debería encontrarse convenientemente por debajo de los 350° C.; el campo de temperatura preferido se encuentra entre 170° y 250° C.

65 Como la reacción es ejecutada esencialmente en fase flúida, la presión de la reacción tiene que corresponder cuando menos a la presión de vapor de saturación de la mezcla de la reacción a la temperatura de reacción elegida. Convenientemente, la presión mínima no debería ser inferior a 5 atmósferas relativas. Hacia arriba, la presión no está limitada en principio.

70 El procedimiento puede ser ejecutado de manera discontinua, aunque es ventajoso ejecutarlo de manera continua. Cuando se ejecuta de manera continua, el recipiente de la reacción puede estar total o parcialmente lleno de líquido.

75

80 En caso de ausencia de gases inertes y de llenado parcial del



384023

reactor, la presión de servicio es igual a la presión de saturación de la mezcla. Naturalmente, se puede trabajar también con un llenado total de líquido de la cámara de reacción y a altas presiones.

85 El tratamiento de la mezcla de reacción puede verificarse por procedimientos conocidos, por ejemplo por destilación. La mezcla puede ser tomada del reactor en forma de líquido o en forma de vapor de la cámara de vapor eventualmente presente. Cuando el reactor está previsto en forma de columna, puede verificarse ya una separación cuando menos parcial de la mezcla. Como productos secundarios, se forman en el procedimiento reivindicado únicamente pequeñas cantidades de propionaldehído, acroleína y éter dialílico.

90

El alcohol alílico puede ser empleado para la obtención de polímeros en forma de resina o como disolvente. Además, sirve como producto intermedio para la obtención, por ejemplo, de glicerina o de glicol propilénico.

95

Se explica el procedimiento con los Ejemplos siguientes:

100 Ejemplo 1

1. El recipiente de la reacción es un recipiente de presión de 2 litros, de acero fino, provisto de calentamiento eléctrico regulable, de agitador elevador y de manómetro. Se cargaron acetato de alilo y agua en distintas proporciones de cantidad, siendo la cantidad total de cada carga de 1 kg.

105



384023

110 En dependencia de la temperatura y de la duración del calentamiento, se determinó, a base del ácido acético titulado en el producto de la reacción, el grado de hidrólisis y se determinaron por el procedimiento cromatográfico de gases los productos secundarios formados.

115 En la Tabla siguiente, se indican las condiciones de ensayo y los resultados. La determinación de los productos secundarios formados fué ejecutada cada vez solo en el grado de temperatura más alta de una serie de ensayos, porque es al mismo que le corresponde al máximo de formación de productos secundarios. El tiempo de calentamiento inicial no está incluido en la duración de calentamiento indicada. Las presiones indicadas en la Tabla corresponden a las presiones de saturación de la mezcla de reacción a la temperatura de ensayo indicada.

120

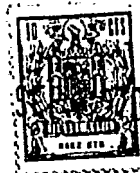
EP. 1970



T A B L A

Mezcla carga reaja- ción moler aceta- to ali- lo/agua	Tempe- ratura °C	Dura- ción calen- ta- miento h	Presión atmosfe- rica re- lativa atm.	Producto de hidrólisis						Acro- lei- na y otros % en peso	Eter diali- lico % en peso	Pro- pional dehido % en peso	Alco- hol- alili- co % en peso	Aceta- to de alilo % en peso	Agua titu- lada % en peso	Acido aceti- culo- tula- do. % en peso	Transformación % de acetato de alilo - calculado por: titula- ción del ácido.	Productos secunda- rios % en peso de alcohol aliflico
				Acido alilo % en peso	Alco- hol- alili- co % en peso	Pro- pional dehido % en peso	Eter diali- lico % en peso	Acro- lei- na y otros % en peso										
1:3,7	200	1	20	22,4												62,3		
	210	1	22	23,5												65,3		
	220	1	27	24,1												67,0		
	250	1	45	24,8	33,8	19,1	21,7	0,2	0,3	0,07						68,9	2,6	
	190	5	16	24,1	33,7	20,2	21,6	0,2	0,1	0,04						66,7	1,6	
	170	5	11	17,5	34,9	30,2	17,0	0,2	0,01	0,05						48,5	1,2	
1:2,5	200	1	20	19,1												46,3		
	210	1	22	22,7												55		
	220	1	28	24,1												58,2		
	250	1	46	24,7	25,1	27,0	21,9	0,2	0,3	0,1						59,8	2,8	
1:1,5	200	1	19	18												38,1		
	210	1	22	19												40,2		
	220	1	26	22,6												47,6		
	250	1	43	24,9	15,6	39,0	19,3	0,2	0,4	0,63						52,7	6,3	
1:3,7	300	1	30	26,7	32,9	18,6	21,1	0,3	1,0	0,6						74	9,0	
	340	1	144	29,4	31,8	18,9	13,1	0,6	0,9	5,6						81,5	54,3	

384023



384023

145 Ejemplo 2

2. Se bombearon de manera continua y separadamente, a través de aparatos medidores, acetato de alilo y agua en un recipiente de reacción provisto de camisa. El recipiente poseía una regulación automática del nivel del líquido. La mezcla de hidrólisis, sacada en forma líquida, fué recogida en un recipiente. El calentamiento del reactor de hidrólisis se verificó con circulación forzada en la camisa exterior de aceite de transmisión térmica. El recipiente de la reacción tenía un diámetro interior de 150 mm, una altura de 75 cm y la altura de carga era, en las condiciones de trabajo, de 40 cm., correspondiente a un volumen de carga de aprox. 7 litros.

Cada hora, se bombearon en el recipiente 5 kg. de acetato de alilo y 2,3 kg. de agua. La temperatura fue regulada sobre 250° C. Se estableció una presión de equilibrio de 40 atmósferas relativas en el recipiente de hidrólisis. La mezcla de hidrólisis recogida en el recipiente de producto tenía la composición siguiente:

		24	% en peso
165	Acido acético	24,3	"
	Agua	28,5	"
	Acetato de alilo	22,5	"
	Alcohol alílico	0,2	"
	Propionaldehido	0,3	"
170	Eter dialílico	0,2	"
	Acroleína y otros		"



El grado de hidrólisis es del 58,5%, la formación de productos secundarios es del 3,1% en peso, es decir de 3 kg. cada 100 kgs., de alcohol alílico obtenido.

175 Esta Patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 19 49 537.5 y tiene prioridad de fecha de 1 de Octubre de 1969, por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

180

REIVINDICACIONES

- 1) Procedimiento para la obtención de alcohol alílico por hidrólisis de acetato de alilo, caracterizado por hacerse reaccionar a presión acetato de alilo y agua en la relación molar de 1:1 hasta 1:10, y preferiblemente de 1:2 hasta 1:5, a temperaturas de 150-350º C., y preferiblemente de 170-250º C.
- 185 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse la hidrólisis a una presión superior a 5 atmósferas relativas.
- 3). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALCOHOL ALILICO".

190

Esta Memoria consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 26 de Septiembre de 1969