

416473

PATENTE DE INVENCION

Case No. 999/I-Spain.



Int. Cl.: C07C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES GLICOLICOS
DE OLEFINAS.

=====

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, New York, New York 10016,
EE.UU. de A.

=====

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

Las solicitudes copendientes describen el sistema catalítico empleado en la reacción de oxidación de la presente invención. Aunque estas solicitudes sugieren como pueden producirse ésteres glicólicos de

5.



olefinas, no describen la mejor manera de producir tales ésteres de forma continua ni ningún método adecuado para su empleo en una operación a escala comercial.

- Los ésteres glicólicos y especialmente glicolcarboxilatos de olefinas son productos intermedios químicos orgánicos y disolventes extractivos particularmente útiles. Los glicolatos de olefinas inferiores, tales como etileno, son útiles en la producción de etilenglicol, producto químico de enorme importancia comercial. El etilenglicol puede prepararse mediante la hidrólisis de los ésteres de ácidos etileno-glicol-carboxílicos, como se describe en la solicitud copendiente número seriado 819.776, depositada el 28 de abril de 1969. El acetato de vinilo puede prepararse mediante pirolisis del diéster glicol-etilénico, como se describe en la solicitud copendiente número seriado 819.507, depositada el 24 de marzo de 1969. Análogamente, el propilenglicol puede prepararse mediante la hidrólisis de ésteres de ácidos propileno-glicol-carboxílicos.
- Así, a pesar de los avances básicos representados por las citadas solicitudes copendientes, todavía queda considerable espacio para ulteriores mejoras en el sistema de reacción, especialmente con vistas a incrementar la selectividad a los deseados diésteres glicólicos.
- Por consiguiente, un objeto de la presente invención es desarrollar un procedimiento mediante el cual pueden producirse ésteres de ácidos glicolcarboxílicos con selectividades perfeccionadas respecto a las hasta ahora posibles.
- Es también objeto de la presente invención desarro

416473

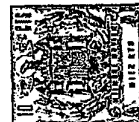


- 3 -

llar un procedimiento mediante el cual pueden prepararse ésteres de ácidos glicol-carboxílicos de manera continua con selectividades perfeccionadas.

Resumen de la invención

5. De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto, que en la preparación de ésteres glicólicos a partir de una olefina y un gas que contenga oxígeno molecular en un ácido carboxílico correspondiente a la mitad éster, en presencia de un catalizador que comprende un
10. catión metálico de valencia variable y una fuente de hidrógeno, conteniendo el efluente líquido de la zona de oxidación una notable proporción de residuo de elevado punto de ebullición y componentes ligeros precursores producidos durante la reacción de oxidación.
15. Sorprendentemente, he descubierto que estos materiales de elevado punto de ebullición pueden separarse del medio de reacción líquido y reaccionarse luego en un medio ácido carboxílico o preferiblemente reciclarse a la zona de oxidación donde, bajo condiciones de oxidación,
20. pueden tratarse para producir cantidades adicionales de los ésteres deseados. Además, he descubierto que los componentes ligeros precursores separados de los ésteres glicólicos pueden tratarse también en un medio ácido carboxílico o preferiblemente reciclarse a la zona de oxidación, donde pueden tratarse para producir adicionales
25. cantidades de los ésteres deseados.
- Operando de la manera según mi invención, puedo mejorar las selectividades de oxidación al deseado éster glicólico y especialmente al diéster glicólico. Esta posibilidad de operar a una selectividad perfeccionada es
- 30.



muy importante cuando se considera una operación normal a escala comercial.

- El catalizador empleado en la reacción en fase líquida comprende un catión metálico de valencia variable, conjuntamente con una fuente adecuada de halógeno.
5. Esta fuente se selecciona entre el grupo consistente en bromo, cloro, un compuesto que contenga bromo y un compuesto que contenga cloro. El catión metálico de valencia variable se selecciona entre el grupo consistente
10. en uno o más de los elementos telurio, cerio, antimonio, manganeso, vanadio, galio, arsénico, cobalto, cobre, selenio, cromo o plata.

Descripción detallada de la invención

- He descubierto que cuando se pone en íntimo contacto un gas que contenga oxígeno molecular con un medio de reacción líquido que comprenda un ácido carboxílico inferior y un catalizador que comprenda un catión metálico de valencia variable y una adecuada fuente de halógeno, se encuentran presentes notables cantidades de un residuo de elevado punto de ebullición en el efluente líquido de la reacción de oxidación. Cuando se separa este residuo del medio de reacción líquido, puede tratarse luego para liberar ésteres glicólicos adicionales. Este residuo líquido viscoso puede convertirse en los glicoles
15. deseados mediante íntimo contacto del mismo con un ácido carboxílico a temperaturas correspondientes a la de oxidación. Este residuo incluye todos los compuestos que contienen hidrocarburos y que hierven a una temperatura superior a la del éster deseado y sus precursores. Estos
20. precursores del éster incluyen al monoéster glicólico y
- 25.
- 30.

416473



- 5 -

al glicol.

- En una versión preferida de mi invención, el residuo se separa del medio de reacción líquido y se recicla directamente a la zona de oxidación. En ella, el residuo se somete a condiciones de reacción de oxidación, en las que se liberan ésteres glicólicos adicionales del residuo. Mediante reciclo de este residuo de elevado punto de ebullición, que bajo condiciones de oxidación normales puede contener hasta un 30 % molar aproximadamente de la olefina reaccionada, puede incrementarse la selectividad de la oxidación del 70-80 % al 90 % aproximadamente, y más, sobre una base molar general.
- 5.
- 10.

- Fácilmente separables también del deseado éster glicólico contenido en el efluente líquido del reactor de oxidación, son los componentes ligeros precursores. Estos componentes ligeros precursores se definen como materiales hidrocarburos derivados de la olefina y que hierven a una temperatura inferior a la del deseado éster glicólico y sus precursores. Por ejemplo, en el caso de la oxidación de etileno a diacetato glicol-etilénico, los materiales ligeros precursores contenidos en el efluente de oxidación y derivados del etileno incluyen materiales tales como 1,2-dibromoetano ó 1,2-dicloroetano, etileno-bromhidrina o etileno-clorhidrina o acetato de 2-bromo etilo o acetato de 2-cloroetilo, dependiendo de la fuente de halógeno usada en el catalizador.
- 15.
- 20.
- 25.

- Estos componentes ligeros pueden tratarse también en un medio ácido carboxílico a temperaturas de oxidación para liberar adicional éster deseado. En una versión preferida, se reciclan directamente a la zona de oxidación,
- 30.



donde son convertidos en cantidades adicionales del deseado éster glicólico. Bajo condiciones de oxidación preferidas, estos componentes ligeros pueden representar hasta un 10 % molar de la olefina reaccionada y, tras el

5. ulterior tratamiento ácido de mi invención, ayudan a incrementar las selectividades de oxidación hasta en un 7%, sobre una base molar general.

En otra versión de mi invención, tanto el residuo como los componentes ligeros precursores reaccionan, cada uno de ellos, en el mismo medio de ácido carboxílico.

10. En otra versión, más preferida, de mi invención, tanto el residuo como los componentes ligeros precursores se reciclan a la zona de oxidación para incrementar la selectividad molar general al deseado éster glicólico.

En la anterior explicación y a lo largo de la presente descripción, los términos "selectividad" o "selectividad al deseado éster glicólico" indican el porcentaje molar de olefina reaccionada que forma el deseado diéster glicólico o los precursores, siendo tales precursores

15. el monoéster glicólico y el glicol correspondientes a la olefina. Así, en el caso del etileno, el deseado producto éster glicólico incluye al diéster glicol-etilénico, monoéster glicol-etilénico y glicol etilénico. Análogamente, en el caso del propileno, el deseado producto éster glicólico incluye al diéster glicol-propilénico, monoéster glicol-propilénico y glicol propilénico.

20. 25.

Las olefinas útiles en el procedimiento de la invención son preferiblemente los alquenos, aralquenos y cicloalquenos. Entre los alquenos se incluyen los monoalquenos, dialquenos y trialquenos. El doble enlace en el

30.

416473



- 7 -

monoalqueno puede situarse en cualquiera de los átomos de carbono, tales como las posiciones alfa, beta, gamma y delta, y similares. Adecuadamente, estos alquenos son de cadena recta o ramificada que contienen de 2 a 30 átomos de carbono.

5.

Más específicamente, los alquenos pueden ser alquenos inferiores, de 2 a 5 átomos de carbono, alquenos intermedios, de 6 a 12 átomos de carbono, o alquenos superiores, de 13 a 30 átomos de carbono. Entre los alquenos inferiores pueden mencionarse alquenos tales como etileno, propileno, buteno-1, buteno-2, 2-metil-buteno-2, penteno-1 y similares. Alquenos intermedios específicos son, por ejemplo, el hepteno-2, octeno-1, deceno-1; y los alquenos superiores, tales como tetradeceno-1, pentadeceno-1, hexadeceno-1, pentacoseno-1 y triaconteno-1. También se consideran los dialquenos, trialquenos, aralquenos y cicloalquenos.

10.

15.

20.

25.

Entre los dialquenos, el doble enlace puede ser conjugado o aislado y la cadena de carbono puede ser recta o ramificada, en la que los dobles enlaces están situados en cualquier posición deseada y la olefina puede contener hasta 30 átomos de carbono. Los aralquenos considerados por esta invención contienen un núcleo aromático con una cadena lateral alquénica como se describe anteriormente. Los cicloalquenos de esta invención son compuestos que contienen de 5 a 15 átomos de carbono en el núcleo y por lo menos un doble enlace.

30.

Más específicamente, los alquenos pueden ser monoalquenos inferiores de 2 a 5 átomos de carbono, alquenos intermedios, de 6 a 12 átomos de carbono, o alquenos superio



- res, de 13 a 30 átomos de carbono. Entre los alquenos inferiores, pueden mencionarse alquenos tales como etileno, propeno-1, alcohol alilo, buteno-1, buteno-2, 2-metil-buteno-2, penteno-1 y similares. Entre los alquenos intermedios pueden mencionarse el hepteno-2, octeno-1 y deceno-1, y entre los alquenos superiores, el tetradeceno-1, pentadeceno-1, hexadeceno-1, pentacoseno-1 y triacoteno-1. Los dialquenos inferiores pueden contener adecuadamente hasta 8 átomos de carbono, los alquenos intermedios de 9 a 14 átomos de carbono y los alquenos superiores de 15 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de estos di-alquenos inferiores son el 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-pentadieno y 1,3-hexadieno.

- Más específicamente, los aralquenos pueden ser aralquenos inferiores, tales como fenil-alquenos y difenil-alquenos, en los que la cadena lateral alquénica puede ser cualquiera de las anteriormente descritas. Ejemplos de tales compuestos son los fenil-alquenos inferiores, en los que la cadena lateral alquénica contiene de 2 a 5 átomos de carbono, tales como estireno, 2-metil-estireno y alfa-etil-beta-metil-estireno, y difenil-alquenos, tales como 1,1-difeniletileno, 1,2-difenilpropeno y 2,3-difenilbut-2-eno.

- Más específicamente, los cicloalquenos pueden ser de 5 a 12 átomos de carbono, tales como ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexeno, ciclodoceno y ciclododeceno.

- Todos los alquenos, aralquenos y cicloalquenos citados pueden contener uno o más sustituyentes funcionales que sean inertes a la reacción, tales como nitro, ciano, cloro, alcoxilo inferior (metoxilo, propoxilo), alquiltio

416473

- 9 -



inferior (metiltio, butiltio), hidroxilo, alcanoiloxilo inferior de 2 a 6 átomos de carbono (acetiloxilo) y similares.

5. En los aspectos más preferidos de esta invención, se emplean los monoalquenos y dialquenos inferiores, monoalquenos intermedios, monoalquenos superiores, aralquenos inferiores y cicloalquenos; y en su aspecto más preferido, se emplean el etileno, propileno, alcohol alilo, 1-3-butadieno, acetato de alilo, cloruro de alilo, buteno-2, 2-metil-buteno-2, deceno-1, estireno y ciclohexeno, pero especialmente etileno, propileno y buteno-2.

10. Las olefinas consideradas por esta invención pueden contener la variedad de impurezas normalmente asociadas a las olefinas comercialmente obtenibles. Además, es deseable emplear olefinas comerciales que contengan materiales inertes normalmente asociados a tales olefinas, como propano en propileno. Además, estos materiales inertes pueden emplearse en cualquier relación deseada y se usan preferiblemente en las diversas relaciones obtenidas de una variedad de fuentes comerciales.

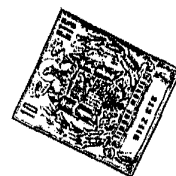
15. Los ácidos carboxílicos empleados en la oxidación que suministran la mitad éster al éster glicólico son ácidos monoalifáticos inferiores, de 2 a 6 átomos de carbono, tales como ácidos acético, propiónico, butírico, isobutírico, valérico y caproico, así como sus derivados sustituidos. Preferiblemente, cualesquiera sustituyentes serán inertes bajo las condiciones de oxidación. También se incluyen en el ámbito de la invención los ácidos dialifáticos de 2 a 6 átomos de carbono, tales como oxálico, malónico, succínico, glutárico y adípico. Preferí



- blemente, los ésteres glicólicos a los que es aplicable el procedimiento de esta invención incluyen diacetatos, dipropionatos, dibutiratos, diisobutiratos, divaleratos y dicaproatos de etilenglicol y propilenglicol, así como
5. los correspondientes monoésteres. Estos mismos ácidos son útiles durante el tratamiento ácido de los componentes ligeros precursores y del residuo, cuando dicho tratamiento se lleva a cabo separadamente, y no precisan ser iguales al ácido empleado durante la oxidación.
10. Si se desea, el catión metálico de valencia variable puede utilizarse en su forma elemental y añadirse a la zona de oxidación como polvo fino o bien puede añadirse en cualquier forma que, en solución bajo condiciones de oxidación, produzca por lo menos algunos iones metálicos solubles. Por ejemplo, la fuente metálica puede ser
15. el carbonato, óxido, hidróxido, bromuro, cloruro, alcóxido inferior (metóxido), fenóxido o carboxilato metálico, en los que el ión carboxilato es igual o diferente del anión disolvente. En su aspecto preferido, la fuente
20. metálica es su óxido, hidróxido o sal del disolvente ácido. Además, el compuesto metálico empleado puede contener impurezas normalmente asociadas a los compuestos comercialmente obtenibles y no precisan de una purificación adicional.
25. En los sistemas de oxidación preferidos, los cationes metálicos de valencia variable son el telurio, cerio, antimonio, manganeso, vanadio, galio, arsénico, cobalto, cobre, selenio o plata cuando se usa una fuente bromuro, y más preferiblemente será telurio, cerio, antimonio, manganeso o vanadio, siendo especialmente preferi-
- 30.

416473

- 11 -



5. dos el telurio, cerio, antimonio y manganeso. Para uso con una fuente cloruro, el catalizador preferido contiene cerio, manganeso, arsénico, cobalto, cobre, selenio, o cromo; los más preferidos son cerio, manganeso, cobalto, cobre y selenio, especialmente el cerio, manganeso y cobalto.

10. El compuesto que contiene bromo o cloro, usado conjuntamente con el compuesto de telurio, inicialmente será cualquier compuesto capaz de producir iones de bromo o cloro en solución bajo las condiciones de oxidación. Por ejemplo, las formas más preferidas son los hidrácidos halogenados, ordinariamente en forma concentrada, o cualquier haluro metálico u orgánico, siempre que el catión de una sal haluro metálico no obstaculice la selectividad de la reacción al deseado éster glicólico.

15. Los diversos reactivos empleados en la reacción de oxidación pueden usarse efectivamente dentro de una amplia gama de concentraciones. Las concentraciones mínimas efectivas de catalizador dependerán de la temperatura y tiempo de residencia y el tipo de halógeno expresado en porcentaje en peso de bromo o cloro respecto a la solución total, puede ser del 0,01 al 30 % ó superior, pero preferiblemente será del 0,1 al 20 % aproximadamente, y especialmente del 0,5 al 10 %. La concentración de catión de telurio total utilizable, expresada en términos de equivalencia de catión/equivalencia de halógeno expresado como bromo o cloro, puede variar adecuadamente entre 1:0,01 y 1:100, pero preferiblemente entre 1:0,2 y 1:40 y especialmente entre 1:1 y 1:20, aproximadamente.

20. La relación molar entre oxígeno y olefina en la

25.

30.



alimentación no es crítica y por consiguiente puede emplearse cualquier relación molar adecuada, tal como de 1:100 a 1:0,001, siempre que, naturalmente, la mezcla usada no se encuentre en la zona explosiva. La fuente de oxígeno puede ser gas oxígeno o una mezcla de éste y un gas inerte, tal como la existente en el aire, o bien puede ser de hecho aire.

- Las temperaturas mantenidas en la zona de oxidación pueden variar entre unos 50°C y el punto de burbujeo de la mezcla de reacción en fase líquida dentro de la zona. Sin embargo, las temperaturas se mantendrán preferiblemente entre unos 90 y 180°C. La presión total en la zona de oxidación debe mantenerse entre el valor atmosférico o inferior y unos 70,3 Kg/cm² y preferiblemente entre 1,75 y 70,3 Kg/cm². Sin embargo, preferiblemente, para la oxidación de olefinas inferiores, tales como etileno y propileno, la presión total de la zona de oxidación deberá mantenerse entre 3,5 y 70,3 Kg/cm² y más preferiblemente entre 14,0 y 35,1 Kg/cm² aproximadamente. Para las olefinas superiores, la presión deberá ser de 1,75 a 35,1 Kg/cm² aproximadamente.

- El tiempo de reacción depende en gran medida de la concentración de reactivos y por consiguiente puede variar dentro de una amplia gama. Los ritmos de flujo se ajustan preferiblemente de manera que el ritmo de formación de producto, como diéster glicólico, sea de 0,10 a 10,0 moléculas-gramo por litro y por hora, aproximadamente. Una vez obtenidas unas condiciones estables, puede continuarse la reacción, con un 5 a un 60 % aproximadamente en peso de productos ésteres glicólicos permaneciendo



en el medio de reacción en fase líquida, pero esta concentración se mantiene preferiblemente entre el 15' y el 50 % en peso aproximadamente, basado en el peso total del líquido.

5. Si se desea, la reacción puede efectuarse en presencia de un disolvente inerte. Ejemplos de tales disolventes inertes son el benceno, t-butil-benceno, t-butanol o diacetato de etileno-glicol, etc.: Sin embargo, preferiblemente el ácido carboxílico se usará como disolvente, así como fuente de la mitad ácida del éster deseado.

10. Durante la oxidación, se elimina continuamente de la zona de oxidación una corriente producto líquido. Esta corriente, que comprende componentes ligeros precursores, ácido carboxílico, agua, catalizador disuelto y suspendido, éster glicólico y precursores, así como los materiales de punto de ebullición elevado que constituyen el residuo, se somete a una destilación para separar los materiales de elevado punto de ebullición del resto de la corriente. Esta primera destilación puede ser una destilación instantánea efectuada entre 0,01 mm Hg y 50°C y 760 mm Hg y 220°C aproximadamente, pero preferiblemente entre 1 mm Hg y 100°C y 300 mm Hg y 170°C, aproximadamente. El residuo se somete luego al tratamiento con ácido carboxílico anteriormente descrito.

15. La fracción superior o más ligera de la primera destilación se somete a una segunda etapa de destilación mediante la cual se separan glicol producto y precursores de los compuestos de bajo punto de ebullición, que incluyen a los componentes ligeros precursores. Durante esta
- 20.
- 25.
- 30.



destilación los monoésteres glicólicos y los glicoles son casi completamente esterificados al diéster glicólico. Luego se recoge el diéster producto y se trata de acuerdo con el producto final deseado. Los componentes ligeros derivados de olefinas se separan también y se someten al tratamiento ácido anteriormente descrito.

5. En la realización preferida de mi invención, por lo menos una de las corrientes residuales y los componentes ligeros precursores se someten al tratamiento ácido después de la separación de la corriente producto. Preferiblemente, el tratamiento ácido se efectúa en la zona de oxidación. En la versión más preferida de la invención, tanto los componentes ligeros precursores como el residuo, una vez separados del efluente de oxidación, son reciclados a la zona de oxidación.

10. Los siguientes ejemplos tienen una finalidad ilustrativa de mi invención y no pretenden constituir limitaciones del ámbito de mi invención. Todos los porcentajes indicados son en peso, salvo señalamiento en contrario.

15. Ejemplo I

20. En un autoclave de titanio de 1,5 litros de capacidad y agitado, equipado con conductos de entrada y salida para líquidos y vapores y con un rebosamiento para líquido a 1 litro de volumen, se cargan 600 g de ácido acético, 14 g de dióxido de telurio, 26 g de ácido bromhídrico al 48 % y 23 g de acetato 2-bromoetílico. Se calienta gradualmente el autoclave a 160°C y se bombean en el reactor 334 g por hora de una mezcla líquida de la siguiente composición: 89,8 % de ácido acético, 2,1 % de dióxido de telurio, 3,9 % de ácido bromhídrico al 48 % y

25.

30.

416473

- 15 -



- 4,2 % de acetato 2-bromoetílico. La zona de reacción se mantiene a 28,12 kg/cm² manométricos con una velocidad de flujo de etileno de 500 litros (condiciones normales) por hora y una velocidad de flujo de oxígeno de 50 litros (condiciones normales) por hora. Al cabo de unas 12 horas se consigue una operación estable. Se recoge una velocidad de rebosamiento de 442 g por hora de efluente, que resulta contener diacetato glicol-etílico, monoacetato glicol-etílico y glicol etílico en los siguientes porcentajes: 27,9 % de diacetato, 16,5 % de monoacetato y 2,1 % de glicol etílico.

- Se someten 2000 g de este efluente a una destilación rápida o instantánea efectuada a 1 mm Hg y 100°C, para dejar el residuo. Este pesa 250,1 g y contiene aproximadamente un 1,4 % en peso de diacetato glicol-etílico, siendo el contenido en carbono del 31,9 %. Los materiales volátiles se someten a una cuidadosa destilación, siendo completamente esterificados el monoacetato y el glicol etílico al diéster. Se recogen aproximadamente 1125 g de diacetato glicol-etílico a 124-125°C y 90 mm Hg. La selectividad perdida en el residuo se calcula en el 29,8 %, basado en el etileno reaccionado.

Ejemplo II

- Este ejemplo ilustra una realización de la invención en la que el residuo se trata en un medio de ácido carboxílico.

- Se siguen los procedimientos de oxidación de etileno y las destilaciones del efluente del ejemplo I. Se ponen en contacto 100 g del residuo que contienen un 0,9% de diacetato glicol-etílico y un 0,36 % de monoacetato



5. glicol-etilénico con 500 g de ácido acético al 95 % y un 5 % de agua, dejándose reaccionar a 160°C durante unas 2 horas bajo 4,06 Kg/cm² de nitrógeno. Al interrumpirse la reacción, hay un 10,2 % de diacetato glicol-etilénico y un 3,9 % de monoacetato glicol-etilénico y aproximadamente un 0,7 % de glicol etilénico.

Ejemplo III

10. Este ejemplo ilustra el tratamiento del residuo del efluente mediante reciclo a la zona de oxidación y reciclo de los componentes ligeros precursores.

15. Se siguen los procedimientos del ejemplo I y, tras destilarse rápidamente el efluente del autoclave, queda aproximadamente un 12,5 % en peso de residuo. Los materiales volátiles de la destilación rápida son adicionalmente destilados para dar las siguientes fracciones:

	<u>Punto de ebullición °C</u>	<u>% en peso</u>
Fracción 1	87 - 98	0,4
Fracción 2	98 - 100	7,0
Fracción 3	101 - 117	23,9
20. Fracción 4	60° - 124 (90 mm Hg)	56,2
	124 - 126 (90 mm Hg)	

25. Las fracciones 1 y 3, que comprenden los materiales ligeros precursores y ácido acético junto con residuo, ácido acético de reposición y pequeñas cantidades de ácido bromhídrico, se combinan y suministran al oxidador a razón de 334 g por hora, mientras éste se mantiene a 160°C y 28,12 Kg/cm², con un flujo de etileno de 500 litros (condiciones normales) por hora y una velocidad de flujo de oxígeno de 50 litros (condiciones normales) por hora.

30.

416473

- 17 -



- Se retira del oxidador un efluente que contiene un 56,1 % de productos de oxidación del etileno, expresado como diacetato glicol-etilénico. Este efluente se somete a destilación rápida para dar aproximadamente un
5. 12,5 % de residuo y los materiales volátiles son destilados como anteriormente. Después de un total de siete reciclos, el efluente del oxidador contenía un 56,0 % de productos, expresados como diacetato glicol-etilénico, y un contenido residual del 12,7 % aproximadamente, basado
10. en el efluente final. Basándose en el producto total obtenido, el contenido carbónico de este residuo representa una pérdida de solo un 3,4 % de selectividad.

Ejemplo IV

- Se carga el oxidador del ejemplo I con 600 g de
15. ácido acético, 14 g de dióxido de teluro, 26 g de ácido bromhídrico al 48 % y 28 g de acetato 2-bromoetilico. Se calienta gradualmente el oxidador a 160°C y se mantiene a 28,12 Kg/cm² con una velocidad de flujo de etileno de
20. 500 litros (condiciones normales) y un flujo de oxígeno de 50 litros (condiciones normales) por hora, mientras se introduce una mezcla líquida de la siguiente composición: 89,8 % de ácido acético, 2,1 % de dióxido de teluro, 3,9% de ácido bromhídrico al 48 % y 4,2 % de acetato 2-bromo-etílico, a razón de 750 g por hora.
25. Se consiguen condiciones estables al cabo de unas 7 horas de operación. Se retira el efluente del oxidador a razón de unos 842 g por hora, y resulta contener un
30. 21,2 % de diacetato glicol-etilénico, un 8,7 % de monoacetato glicol-etilénico y un 0,4 % de glicol etilénico (34,1 %, expresado como diacetato de glicol etilénico).



Se somete una muestra de 2000 g de este efluente a una destilación rápida a una presión de 1 mm Hg, hasta una temperatura máxima de recipiente de 100°C, para dejar 61,4 g de residuo. Este contiene un 30,7 % de carbono y un 0,8 % de diacetato glicol-etilénico y un 0,32 % de monoacetato glicol-etilénico. Basado en el etileno reaccionado, la pérdida de selectividad al residuo es del 14,1 %.

Los materiales volátiles de la destilación rápida se destilan como se describe en el ejemplo II. Las fracciones 1 y 3, el residuo, ácido acético de reposición y una pequeña cantidad de ácido bromhídrico, se combinan e introducen en el oxidador a 750 g por hora, mientras se mantiene a 160°C y a 28,12 Kg/cm² con un flujo de etileno de 500 litros (condiciones normales) por hora y un flujo de oxígeno de 50 litros (condiciones normales) por hora.

Después de siete ciclos, el efluente del reactor contenía un 33,9 % de producto, expresado como diacetato glicol-etilénico, y un contenido residual del 3,1 %, basado en el efluente final. Basándose en el producto total y en el contenido carbónico del residuo, se observa una pérdida de selectividad de sólo el 1,9 %.

Ejemplo V

Se ponen en contacto 25 g de residuo del ejemplo IV con 125 g de una solución al 95 % de ácido acético y un 5 % de agua, dejándose reaccionar a 160°C durante 2 horas, bajo 14,0 Kg/cm² de nitrógeno. La mezcla resulta contener un 10,5 % de diacetato glicol-etilénico, un 3,7% de monoacetato glicol-etilénico y un 0,5 % de glicol etilénico.

416473



Ejemplo VI

5. Este ejemplo ilustra el tratamiento de los componentes ligeros precursores del ejemplo IV mediante su contacto con un medio ácido carboxílico a elevada temperatura.

10. Las fracciones 1, 2 y 3 de la destilación del ejemplo IV se combinan y analizan. La mezcla resulta contener un 0,7 % de diacetato glicol-etilénico, un 0,2 % de monoacetato glicol-etilénico, siendo el resto principalmente ácido acético, agua y componentes ligeros precursores (acetato 2-bromoetilico, 1,2-dibromo-etano, etileno-bromohidrina y similares).

15. Se calientan 100 g de la mezcla a 160°C durante 2 horas bajo una atmósfera de nitrógeno de 14,0 Kg/cm². Al cabo de este tiempo se observa un 4,8 % de diacetato glicol-etilénico y un 1,4 % de monoacetato glicol-etilénico.

- N O T A -

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 3

25. de marzo de 1970, bajo el número 16.258, acogiéndose 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 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES GLICOLICOS DE OLEFINAS;

30.



caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la preparación de ésteres glicólicos de olefinas, mediante contacto de una olefina y de un gas que contenga oxígeno molecular en una zona de oxidación con un ácido carboxílico en fase líquida, en presencia de un halógeno y de un catión metálico de valencia variable, caracterizado porque comprende la retirada continua de un efluente líquido de la mencionada zona de oxidación, la separación, de dicho efluente, de una corriente que comprende componentes ligeros precursores contenidos en dicho efluente, y el contacto de tales componentes ligeros precursores con un medio ácido carboxílico para producir ésteres glicólicos adicionales de dicha olefina.

- 5.
- 10.
- 15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos componentes ligeros precursores se ponen en contacto con el referido medio ácido carboxílico mediante reciclo de los componentes ligeros a la citada zona de oxidación.

- 20.
- 25.
- 30.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de ésteres glicólicos de olefinas mediante contacto de una alimentación vaporosa de una olefina y un gas que contenga oxígeno molecular en una zona de oxidación con un ácido carboxílico en fase líquida, en presencia de un halógeno y un catión metálico de valencia variable, caracterizado porque comprende la retirada continua de un efluente líquido de la citada zona de oxidación, la separación, de dicho efluente, de un residuo que tiene un punto de ebullición superior al del éster, la separación del referido efluente, de dicho ácido carboxílico contenido en aquél, la separación, del citado efluente, del éster glicó-



- lico, la separación, del mismo efluente, de una corriente que comprende componentes ligeros precursores contenidos en tal efluente, y el contacto de por lo menos dicho residuo o de los componentes ligeros precursores con un medio ácido carboxílico.
5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho medio ácido carboxílico se mantiene entre 90 y 180°C aproximadamente.
10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el ácido carboxílico es un ácido carboxílico inferior de 2 a 6 átomos de carbono.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la olefina es una olefina inferior de 2 a 5 átomos de carbono.
15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicha olefina es etileno.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la citada olefina es propileno.
20. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores para la preparación de ésteres glicólicos de olefinas mediante contacto de una olefina y de un gas que contenga oxígeno molecular en una zona de oxidación con un ácido carboxílico en fase líquida, en presencia de un halógeno y de un catión metálico de valencia variable, caracterizado
25. porque comprende la separación continua de un efluente líquido de dicha zona de oxidación, la separación de dicho efluente, de un residuo que tiene un punto de ebullición superior al del éster, la separación, de dicho efluente, del citado ácido carboxílico contenido en aquél, la separación,
30. de tal efluente, del éster glicólico, la separación, de dicho

A handwritten signature in dark ink, consisting of several stylized, overlapping loops and lines, located at the bottom left of the page.



6 JUN 1973

efluente, de una corriente que comprende componentes ligeros precursores contenidos en tal efluente, y la devolución continua a la citada zona de oxidación de dicho residuo y de los componentes ligeros precursores.

5. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores para la preparación de diacetato de etilen-glicol, mediante contacto de etileno y de un gas que contenga oxígeno molecular en una zona de oxidación con ácido acético en fase líquida, en presencia de un compuesto que contenga bromo y de telurio, caracterizado porque comprende la separación continua de un efluente líquido de dicha zona de oxidación, la separación, de tal efluente, de un residuo que tiene un punto de ebullición superior al del citado éster de glicol etilénico, la separación, de tal efluente, del citado ácido carboxílico contenido en aquél, la separación, de dicho efluente, del referido éster glicol-etilénico, la separación, del citado efluente, de una corriente que comprende componentes ligeros precursores contenidos en aquél, y el contacto por lo menos de dicho residuo o de los componentes ligeros precursores con un medio ácido acético.
- 10.
- 15.
- 20.

11.- Procedimiento para la preparación de ésteres glicólicos de olefinas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 JUN 1973

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ MARTIN Y LLORENTE
 S. R. L. Madrid, C. de la Fuente, 10