

PATENTE DE INVENCION

Case No. 1039-Spain.



417707.

Cl. C. 07 C

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES GLICOLICOS VICINALES

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

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar ésteres glicólicos vicinales por reacción en fase líquida de (a) un compuesto olefinicamente insaturado, (b) oxígeno molecular y (b) un ácido carboxílico.

5. Los ésteres producidos mediante el proceso de esta inven-



5. ción constituyen unos valiosos intermediarios químicos, útiles en la producción de glicoles así como en la producción de monómeros para diversos polímeros distintos, por ejemplo, alcohol polivinílico, los polivinilacetales, poliésteres y similares. Por consiguiente, en los últimos años ha sido grande el interés en lograr procedimientos de altos rendimientos para la producción de dichos ésteres, habiéndose propuesto diversos procesos.

10. Los procesos catalizados mediante los metales nobles del grupo VIII de la Tabla Periódica, normalmente paladio, sufren inconvenientes evidentes a causa del costo del catalizador mismo y debido a los gastos necesarios para evitar la pérdida del metal noble del sistema del proceso. Además, dichos procesos no son capaces aparentemente de alcanzar una  
15. elevada selectividad hacia los ésteres glicólicos bifinales deseados, a causa de que los sistemas catalizados con metales nobles parecen producir cantidades significativas de subproductos carbonílicos y subproductos 1,1-sustituídos, reduciéndose con ello la cantidad de materia prima convertida a los  
20. productos 1,2-sustituídos deseados.

Por lo tanto, la técnica ha propuesto otros procesos basados en sistemas catalíticos distintos a los metales nobles. Uno de dichos sistemas catalíticos alternativos está basado en el telurio. Otros sistemas han propuesto el empleo de di-  
25. óxido de selenio como oxidante en lugar de oxígeno molecular (véase la Patente USA de Olson No. 3.427.348); pero éste requiere el empleo de ácidos minerales, que por sí mismo son costosos, y proporciona una pobre selectividad a productos  
30. 1,2-sustituídos y por otra parte requiere el empleo de cantidades exageradas de óxido puesto que son necesarias cantidades

417707



molares no catalíticas.

- Los procesos basados en el telurio evitan los problemas asociados con el empleo de metales nobles pero, por otra parte, no están desprovistos de problemas por sí mismos. Por ejemplo, la patente USA No. 3.479.395 de Huguet señala las pobres características de solubilidad del telurio y de sus compuestos y muestra que la solubilidad del telurio puede incrementarse por incorporación de ión cloruro en el medio de reacción en fase líquida. Sin embargo, Huguet considera aparentemente solo la oxidación de olefinas reactivas, tales como buteno-2 y olefinas superiores, y no dice nada en relación con etileno o propileno, especies no reactivas que requieren condiciones de reacción muy diferentes. Además, centrándose esencialmente en el empleo de ión cloruro, Huguet no se dió cuenta de que el anión halógeno podría ser un componente vital de un sistema catalítico con éxito y no simplemente un auxiliar de la solubilización. De este modo, el proceso de Huguet, realizado incluso a la temperatura máxima por él descrita (no superior a 150°C), exhibe unas velocidades de reacción muy bajas cuando se utilizan otras olefinas distintas a las altamente reactivas como el buteno-2, que Huguet ejemplifica; por otra parte, las velocidades observadas en el proceso de Huguet, cuando se utilizan dichas olefinas no reactivas tales como etileno o propileno, son tan bajas que pueden considerarse de ningún significado o interés comercial. Incluso cuando las enseñanzas de Huguet dejan de considerarse con respecto a la temperatura y su proceso se efectúa a una temperatura sustancialmente superior a la mostrada por él, las velocidades son todavía tan bajas que hacen que el proceso sea comercialmente impracticable. Por otro lado, cuando se intenta
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



llevar a cabo el proceso de Huguet con olefinas reactivas, tales como molibdeno-2, a temperaturas de 150°C o superiores, se presenta una combustión excesiva del reactante olefínico; lo que se traduce en un proceso que proporciona una selectividad extremadamente pobre.

5.

El proceso descrito en la patente USA No. 3.668.239 ilustró gráficamente las deficiencias implicadas en el proceso discutido en el párrafo anterior. El proceso de esta patente más reciente describe la combinación sinérgica de telurio catiónico y bromo aniónico. Efectuando la reacción en ambientes altamente ácidos, es decir, en un medio de reacción en fase líquida cuyo pH es inferior a 2, se consiguieron velocidades de reacción extraordinariamente altas, junto con una selectividad muy elevada.

10.

15.

El ulterior estudio del sistema de reacción descrito en esta patente más reciente, ha conducido, sin embargo, al descubrimiento de problemas hasta ahora inéditos. Las velocidades de reacción extraordinariamente altas de esta patente no se obtienen sin formación de cantidades significativas de subproductos molestos así como de óxidos de carbono (CO y CO<sub>2</sub>)

20.

producidos por la combustión total de los reactantes. Estos subproductos molestos son ácidos carboxílicos de menor número de átomos de carbono que los reactantes deseados y aparentemente se forman por excisión carbono-carbono tanto de la olefina como de los reactantes ácidos. A excepción de cuando se elige ácido fórmico como reactante y se desea la formación de formatos, estas reacciones de escisión se traducen en la formación de ésteres mixtos. Incluso cuando se desean los formatos, las reacciones de excisión son desventajosas debido a pérdidas de olefina y a que dichas reacciones están acompañadas por la

25.

30.



combustión del reactante ácido fórmico para formar óxidos de carbono, originando con ello cierta pérdida del grado de selectividad más allá de la que podría esperarse.

5. La presencia de ésteres mixtos o mezclados, incrementa considerablemente la complejidad y gastos implicados en la recuperación y purificación de los ésteres puros. Dichos ésteres mixtos son de baja volatilidad y existe una ausencia de diferencia sustancial en volatilidad entre un éster glicólico de un ácido y un éster glicólico de un ácido homólogo adyacente.
10. En adición, cuando se forman los ácidos subproductos éstos tienden a acumularse en las corrientes de reciclo cuando se intenta retornar los reactantes no convertidos a la zona de reacción (necesario para una operación comercial. El control de esta acumulación requiere la purificación de las corrientes de reciclo o la purga de una porción significativa de la corriente de reciclo para limitar dicha acumulación. La primera alternativa es difícil ya que, a modo de ilustración, la separación de pequeñas cantidades de ácido fórmico de una corriente de reciclo de ácido acético, no es simple ni barata de ejecutar. La otra alternativa es también muy indeseable puesto que representa una clara pérdida de rendimiento.
- 15.
- 20.

25. En resumen, las reacciones de escisión encontradas en el proceso de la patente USA No. 3.668.239 tienden a disminuir el atractivo del proceso y lo hacen más complejo que de lo que se imaginaba hasta ahora, incluso aunque se obtengan velocidades extremadamente altas y selectividades relativamente elevadas.

30. En consecuencia, la técnica ha buscado durante largo tiempo un proceso simple y directo para la producción de ésteres glicólicos de olefinas inreactivas (por ejemplo, etileno y

417707



propileno) que permitiera la obtención de elevadas velocidades junto con selectividades próximas a las teóricas. Hasta la fecha, estas metas no han sido conseguidas debido a diversas razones, algunas de las cuales ya se han indicado anteriormente.

5.

En contraste con la técnica anteriormente descrita, el proceso de esta invención permite la obtención de velocidades de reacción extremadamente altas junto con selectividades que fácilmente superen al 90 % de la teoría y, en muchos casos, superen incluso al 95 % de las selectividades teóricamente ob-

10.

ténibles. Estas ventajas se consiguen mediante una combinación de factores. Uno de ellos consiste en el empleo de una temperatura de reacción superior a 150°C, pero con preferencia no superior a unos 250°C. Otro consiste en la incorporación, dentro del medio de reacción en fase líquida, de un catión controlador de la basicidad en una cantidad suficiente para proporcionar como mínimo 0,05 equivalentes de catión controlador de la basicidad por átomo-gramo de halógeno presente dentro del medio de reacción en fase líquida. Bajo condiciones definidas, el catión controlador de la basicidad debe tener un coeficiente de actividad de por lo menos 0,40. Correspondiente, el catión controlador de la basicidad no debe tener un efecto reductor del pH, determinándose bajo condiciones definidas la presencia o ausencia de un "efecto reductor del pH".

20.

25.

Las condiciones definidas indicadas en el párrafo anterior son las siguientes: el "coeficiente de actividad" se refiere al coeficiente de actividad electrolítica del catión controlador de la basicidad cuando se encuentra en forma de un haluro (siendo el halógeno el empleado como componente del sistema catalítico). Los coeficientes de actividad se calculan

30.



- a concentraciones de haluro en agua a 25°C que sean 0,1 N ó saturadas, cualquiera que sea la más diluída. Resultan eminentemente adecuados cualquiera de los métodos convencionales para determinar dichos coeficientes, tales como depresión del punto de congelación o mediciones de energías electromotrices (véase Prutton y Maron, "Fundamental Principles of Physical Chemistry", rev. ed., Macmillan, New York (1951) en pág. 474 y siguientes).
- 5.
10. La presencia o ausencia de un efecto reductor del pH se determina fácilmente mediante un ensayo comparativo, encontrándose el catión controlador de la basicidad en forma de la sal del reactante ácido carboxílico. El ensayo requiere la comparación del pH de una solución 0,1 N o saturada del ácido carboxílico reactante en agua, cualquiera que sea la más diluída, con el pH de una solución idéntica que contiene también 0,10 equivalentes del catión controlador de la basicidad o que está saturada con respecto a la sal catión si éste requiere menos de 0,10 equivalentes. La primera es la "solución standard", mientras que la última es la "solución de ensayo". Ambas soluciones se calientan a 50°C en recipientes sellados, se mantienen a esta temperatura durante 6 horas, se enfrían a 25°C y se mide el pH de ambas. Si el pH de la solución de ensayo es igual o superior al pH de la solución standard, existe ausencia de efecto reductor del pH.
- 15.
- 20.
25. Es esencial la definición del coeficiente de actividad y del efecto reductor del pH del catión controlador de la basicidad, en términos de sales, puesto que, independientemente de la forma en la cual se suministra inicialmente el catión, éste se convierte, in situ, parcialmente a una mezcla de haluro y carboxilato.
- 30.



- En términos generales, el proceso de esta invención se relaciona con la preparación de un éster de ácido carboxílico alifático hidrocarbílico  $C_1 - C_5$  de un glicol vicinal  $C_2 - C_3$ , tal como, por ejemplo, diacetato de etilenglicol (1,2-diacetoxietano), monoacetato de etilenglicol (1-acetoxietan-2-ol), dipropionato de propilenglicol (1,2-dipropionoxipropano), monopropionato de propilenglicol (1-propionoxipropan-2-ol) y 2-propionoxipropan-1-ol) y otros ésteres glicólicos vicinales similares. Estos ésteres se preparan mediante la reacción catalítica, en fase líquida, de (a) una olefina que corresponde en estructura a la mitad glicol del éster deseado y elegida del grupo consistente en etileno y propileno, (b) oxígeno molecular y (c) un ácido carboxílico hidrocarbílico, alifático, monobásico, de 1 a 5 átomos de carbono, que corresponde en estructura a la mitad acilo (es decir  $R-C(=O)-$  en donde R es hidrógeno o alquilo  $C_1-C_4$ ) del éster deseado. La reacción se efectúa dentro de una zona de oxidación que contiene el medio en fase líquida en donde tiene lugar la reacción, estando constituido el medio por los reactantes, catalizador, productos de reacción deseados y subproductos halogenados.

- El proceso de esta invención es particularmente ventajoso para utilizarse en una operación continua a gran escala, prefiriéndose desde luego la operación en continuo. Para hacer que la reacción sea continua, tal y como se prefiere en la práctica de esta invención, los reactantes se introducen continuamente en la zona de oxidación y por lo menos se extrae continuamente una porción del medio de reacción en fase líquida, bien como líquido o bien como vapor, a una velocidad suficiente para evitar la acumulación de medio de reacción en fase líquida. Si se extrae como líquido, la porción extraída del



- medio es normalmente una muestra representativa del medio de reacción total, mientras que si se extrae como vapor, el material extraído consistiría solamente en la porción volátil del medio de reacción y de este modo no podría ser representativo de forma exacta de la composición total de la fase líquida.
5. La porción extraída del medio de reacción es procesada para recuperar los ésteres deseados, reactantes no convertidos y subproductos halogenados, siendo reciclado a la zona de oxidación los reactantes sin convertir.
10. El sistema catalítico empleado en el proceso de esta invención es un catión telurio o selenio en combinación con un anión haluro, eligiéndose la combinación del grupo consistente en catión telurio más anión bromuro, catión selenio más anión bromuro y catión selenio más anión cloruro. La combinación excluida, es decir la de catión cloruro más anión cloruro, ha resultado ser de una pobre eficacia bajo todas las condiciones ensayadas, a menos que se emplee en conjunción con uno de los sistemas catalíticos eficaces anteriores.
15. Cuando se opera del modo continuo preferido, además de los reactantes no convertidos, se recicla a la zona de oxidación por lo menos una porción predominante de los subproductos halogenados. Esta corriente de reciclaje proporciona una porción sustancial (pero no necesariamente predominante) del componente halógeno del sistema catalítico y facilita la obtención de elevadas velocidades de reacción y de una alta selectividad.
20. Incluso cuando se opera discontinuamente, es altamente deseable el suministro de una porción del halógeno en forma de subproductos halogenados procedentes de lotes anteriores.
25. Otros factores esenciales en la realización del proceso de esta invención, como es el empleo de un catión contro-
- 30.



lador de la basicidad y la temperatura de reacción, ya han sido indicados anteriormente.

5. Para comprender de una forma más completa las características sorprendentes de esta invención, se hace necesario exponer de nuevo el proceso descrito en la patente USA No. 3.668.239. El proceso de esta patente anterior es anómalo en sus reacciones temperatura/velocidad de reacción. En el proceso de esta patente anterior, las relaciones normales temperatura/velocidad de reacción se observan a temperaturas de reacción por debajo de unos 140°C, es decir, cuando se encuentra por debajo de 140°C, a medida que incrementa la temperatura ligeramente (5 - 10°C) incrementa la velocidad de reacción. Sin embargo, a medida que la temperatura se incrementa por encima de unos 140°C, la dependencia de la velocidad de reacción de la temperatura disminuye y cesa a continuación y no se detecta ninguna diferencia estadísticamente significativa entre operaciones a por ejemplo 140°C y operaciones a por ejemplo 180°C.

10. Considerando ahora la operación según esta invención: a una temperatura de 150°C, la introducción del catión controlador de la basicidad tiende inicialmente a reducir la velocidad de reacción, siendo una función el grado de reducción de la proporción de catión controlador de la basicidad a halógeno (cuanto más elevada sea la proporción más baja es la velocidad). Sin embargo, en los regímenes de operación particularmente preferidos, la introducción del catión controlador de la basicidad se traduce en dos fenómenos totalmente inesperados.

15. Las reacciones de escisión son fuertemente suprimidas, con facilidad en un factor de 5 a 10 o más. Por ejemplo,



- cuando el reactante es ácido acético y se obtuvo por el proceso de la patente anterior un efluente conteniendo 1 - 2 % en peso de ácido fórmico, se puede obtener fácilmente mediante el proceso de esta invención un efluente conteniendo 0,2 % en peso de ácido fórmico o menos, y con frecuencia pueden obtenerse efluentes que contienen 0,10 % en peso de ácido fórmico o menos.
- 5.
- Asimismo, es sorprendente que la presencia del catión controlador de la basicidad restaure la relación normal temperatura/velocidad de reacción. Así, por ejemplo, mientras que la velocidad de reacción a temperaturas solamente marginalmente por encima de 150°C, por el proceso de esta invención es con frecuencia inferior a la del proceso anterior, existe una diferencia fundamental debido a que el detrimento de velocidad puede salvarse fácilmente incrementando la temperatura de reacción y, las operaciones a 170 - 200°C, proporcionan velocidades tan elevadas o más que las observadas en el proceso de la patente anterior.
- 10.
- 15.
- La siguiente tabla observa el fenómeno observado y está basada en una asignación arbitraria de una velocidad de reacción de 1 para el proceso mostrado en el experimento 6 del ejemplo 1 de la patente USA No. 2.668.239 (referido en la tabla como "técnica anterior") estando expresadas otras velocidades de reacción con relación a la técnica anterior, es decir, una velocidad de reacción relativa de 0,8 significa que la velocidad observada es de un 80 % de la observada en el "experimento standard de la técnica anterior. La columna encabezada con "% de formato" se expresa sobre una base en peso y es indicativa del grado de reacciones de escisión que se presentan e incluye no solamente el ácido fórmico libre presente
- 20.
- 25.
- 30.

417707



en el efluente sino también las mitades éster formato, expresadas como ácido fórmico.

	Proceso de	Temperatura, °C	Velocidad de reacción relativa	% de formato
	la técnica anterior	160°C	1,0	1,0
5.	la técnica anterior	140°C	1,0	0,9
	la técnica anterior	170°C	1,0	1,1
	la técnica anterior	190°C	0,9	1,1
	esta invención	155°C	0,35	0,07
	esta invención	165°C	0,67	0,17
10.	esta invención	180°C	1,25	0,20
	esta invención	200°C	1,40	0,29

Los experimentos según esta invención están basados en un modo especialmente preferido de operación, en donde el catión controlador de la basicidad es litio y se emplea en una proporción de de 1:1) equivalentes de litio por átomo-gramo de bromo presente en el medio de reacción en fase líquida).

El catión del sistema catalítico es en todos los experimentos anteriores el telurio, suministrado inicialmente en forma del dióxido. La selectividad en los experimentos de "la técnica anterior" se encuentra en la gama de 85-88 moles % mientras que en los experimentos de "esta invención" se encuentra en la gama de 92-98 moles %.

El hecho de que el catión controlador de la basicidad afecte tan profundamente al mecanismo de la reacción, como tan claramente lo demuestra la tabla anterior, resulta difícil de comprender. Sin embargo, el catión controlador de la basicidad no funciona claramente como un agente redox, tal y como normalmente se emplea en los procesos catalizados con metales nobles. Cuando el control de la basicidad implica simplemente

417707



- un agente redox, debería observarse un incremento de la velocidad para prácticamente cualquier temperatura. Sin embargo, y en contraste, la supresión de la velocidad es el fenómeno que primeramente se observa a temperaturas del orden de 150 -
5. 160°C y hasta que no se emplean las temperaturas superiores a unos 160°C no se restaura la velocidad al nivel obtenido en la técnica anterior. Cualquiera que sea el papel del control de la basicidad, éste difiere fundamentalmente del papel de un sistema redox o de un componente del mismo.
10. Además, la operación según esta invención afecta profundamente a la naturaleza de los efluentes de reacción obtenidos. En este proceso, junto a los productos éster deseados y reactantes no convertidos, se forman cantidades relativamente menores de subproductos halogenados. Por otro lado,
15. en el proceso de la patente anterior una proporción elevada de los productos de reacción está constituida por compuestos orgánicos halogenados. A pesar de que estos productos orgánicos halogenados constituyen unos valiosos precursores de los ésteres deseados, la reducción de la cantidad de los mismos
20. es de una gran ventaja. La reducción de la cantidad de productos orgánicos halogenados simplifica la recuperación del producto y reduce los problemas de corrosión en la ulterior instalación de procesado, con lo que se realiza aún más el atractivo económico de este proceso.
25. (a) Catión controlador de la basicidad
- Una característica clave de esta invención requiere el empleo de un catión controlador de la basicidad en la reacción catalítica, en fase líquida, de una olefina con oxígeno y con un ácido carboxílico, para producir ésteres glicólicos
30. bifinales. El catión controlador de la basicidad puede ser

417707



inorgánico u orgánico. Entre los cationes inorgánicos adecuados se encuentran los cationes de los metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de la serie de los lantánidos, escandio, itrio, hierro, cobalto, níquel, zinc, bismuto, cromo, manganeso, molibdeno, cobre, arsénico y antimonio.

5.

Los cationes controladores de la basicidad, orgánicos, adecuados, son los cationes que resultan de la disociación de sales de aminas orgánicas y de amonio cuaternario, así como de compuestos heterocíclicos básicos, tales como pirrol, piridina, indol y derivados alquil-sustituídos de dichos compuestos heterocíclicos (conteniendo de 1 a 3 sustituyentes alquilo, cada uno de ellos con hasta 4 átomos de carbono). De este modo,

10.

además de pirrol, piridina, indol y derivados alquil-sustituídos de estos materiales, es generalmente practicable el empleo de alquilaminas  $C_1 - C_{10}$ ; siendo también adecuadas las aminas primarias, secundarias o terciarias. Correspondientemente, pueden emplearse también arilaminas, en particular fenilaminas (incluyendo fenilos alquil-sustituídos en el núcleo con 1 a 3 sustituyentes alquilo, cada uno de ellos con hasta 4 átomos de carbono); igualmente, pueden emplearse arilaminas primarias, secundarias y terciarias; las sales de amonio cuaternario correspondientes a las aminas anteriores constituyen también unos materiales eminentemente adecuados.

15.

20.

De los cationes controladores de la basicidad inorgánicos, se emplean convenientemente los cationes de los metales alcalinos, metales alcalinotérreos, cobalto, manganeso, cerio, arsénico y antimonio. Como cationes controladores de la basicidad orgánicos, se emplean convenientemente los cationes terc.-trialquilamonio  $C_2 - C_3$  y los correspondientes cationes tetra-alquilamonio. Se obtienen unos resultados especial-

25.

30.

417707



mente ventajosos con los cationes de metales alcalinos y cobalto, siendo los cationes controladores de la basicidad más preferidos el catión litio y el catión cobalto.

5. Desde luego, es evidente que pueden emplearse mezclas de estos cationes controladores de la basicidad adecuados y que los mismos pueden ser suministrados al sistema de reacción en las formas normales disponibles en el comercio, no existiendo necesidad de utilizar materiales especialmente purificados.
10. Por otra parte, debe observarse en general que normalmente es más deseable utilizar cationes controladores de la basicidad inorgánicos que orgánicos ya que estos últimos son algo volátiles y, de este modo, más sujetos a pérdidas por manipulación así como a pérdidas por oxidación. Sin embargo,
15. en muchos casos estas desventajas no son significativas y, desde un punto de vista del proceso, los materiales orgánicos funcionan bien en la supresión de las reacciones de escisión así como en la facilitación de obtención de elevadas velocidades de reacción. Independientemente, cuando se utilizan los cationes orgánicos controladores de la basicidad, es
20. preferible en general emplear aquellos que tengan mitades hidrocarburo correspondientes, en la estructura carbonada, a uno o más de los reactantes. Así, por ejemplo, los cationes etilamonio que incluyen especies tetrastilamonio, serían cationes ventajosos cuando el etileno fuera un reactante, mientras que los cationes propilamonio, incluyendo las especies tetrapropilamonio, serían cationes ventajosos cuando se emplea como reactante el propileno.
25. El catión controlador de la basicidad puede suministrarse inicialmente a la zona de oxidación en cualquier forma
- 30.

417707



- que, en solución o suspensión bajo condiciones de oxidación, rendirá por lo menos algún catión controlador de la basicidad soluble. De este modo, y con respecto a los cationes controladores de la basicidad inorgánicos, éstos pueden ser suministrados por introducción del material en forma elemental así como en forma de compuestos, tanto orgánicos como inorgánicos. Las formas orgánicas adecuadas en las cuales puede introducirse el catión controlador de la basicidad, incluyen normalmente los carboxilatos de ácidos carboxílicos hidrocarbólicos, alquílicos  $C_1-C_{20}$ , mono o dibásicos, los naftenatos (véase "Condensed Chemical Dictionary", 6ª edic. Reinhold (1961) en página 778) de hasta 20 átomos de carbono, las sales de los ácidos carboxílicos hidrocarbíl-aromáticos (con preferencia monofenilicos tales como el benzoato y benzoatos sustituidos con grupos alquilo inferior, tales como toluatos, etc.) y las sales de los ácidos carboxílicos alifáticos, monobásicos, hidroxí-sustituidos (tales como lactatos, citratos, glicolatos, tartratos, hidratrilatos, hidroxibutiratos, etc.). Pueden emplearse también formas organometálicas de los cationes, por ejemplo, tri- y penta-alquil-estibinas o aril-estibinas, tal como tri-fenilestibina.

- Puede también ser practicable el suministro del catión controlador de la basicidad en forma de compuestos inorgánicos. Las formas inorgánicas adecuadas incluyen hidruros, óxidos, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, haluros (con preferencia bromuros o cloruros), fosfatos, sulfatos y nitratos. Las formas heteropoli tales como, por ejemplo, fosfomolibdato sódico, son también adecuadas.

- Normalmente se prefiere el suministro de los cationes en forma elemental finamente dividida, así como en forma



417707

de sus haluros, óxidos, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos o como la sal catiónica del reactante ácido carboxílico.

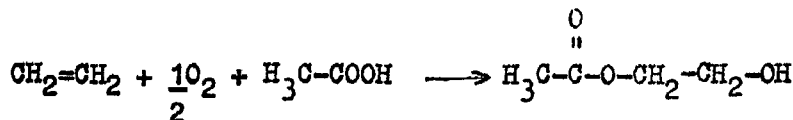
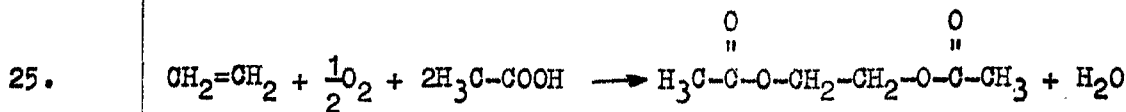
5. A partir de lo anterior, es evidente que el anión, si es que está presente, asociado con la fuente de catión controlador de la basicidad, no es de ningún modo crítico. Esto es esencialmente así debido a que, independientemente de la forma en que se suministre, el catión controlador de la basicidad tenderá a reaccionar in situ para formar una mezcla de sal carboxilato (siendo la mitad carboxilato la derivada del reactante ácido carboxílico) junto con sales haluros y oxihaluros (siendo el haluro el componente halógeno del sistema catalítico).

10.

(b) Reacción general y reactantes empleados

15. La reacción de la presente invención es una oxidación en la cual una olefina (etileno o propileno), oxígeno molecular y un ácido carboxílico monobásico se convierten a un éster carboxilato de un glicol vicinal. La mitad glicólica del éster corresponde, en estructura carbonada, al reactante olefínico, mientras que la mitad acilo del éster corresponde a la del reactante ácido carboxílico. Las siguientes ecuaciones químicas ilustran las reacciones generales implicadas en este proceso y, con fines ilustrativos, están basadas en el empleo de etileno y ácido acético como reactantes:

20.



30. El reactante oxígeno molecular puede suministrarse

417707



como tal (es decir, en forma concentrada teniendo un contenido en oxígeno de 85 moles % o más) o puede suministrarse en forma de aire o en forma de aire enriquecido o como aire diluido.

5. Cuando se utilizan diluyentes, estos últimos pueden ser cualquier gas o mezcla de gases que sean inertes bajo las condiciones de reacción, tales como nitrógeno, helio, neon, argón o dióxido de carbono, así como las parafinas normalmente gaseosas (metano, propano o etano).

10. El reactante olefínico, etileno o propileno, no tiene porque estar especialmente purificado y puede contener cantidades normales de las impurezas convencionales. Así, por ejemplo, cuando la olefina es etileno, éste puede contener las cantidades normales (hasta 10 moles %) de etano junto con las trazas usuales de compuestos acetilénicos. Debe observarse también que no existe ninguna razón de proceso fundamental por la cual no puedan utilizarse mezclas de etileno y propileno en el proceso de esta invención; sin embargo, cuando se utilizan dichas mezclas, se obtienen productos mezclados.

15. Los reactantes de ácidos carboxílicos adecuados son los ácidos carboxílicos, alifáticos, hidrocarbúlicos, monobásicos, que tienen de 1 a 5 átomos de carbono por molécula, incluyendo ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico y los ácidos valéricos. De todos estos, se prefiere el empleo de ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico, siendo el más preferiblemente empleado el ácido acético. Como en el caso de la olefina, el empleo de reactantes ácidos mezclados es técnicamente factible pero se traducirá en la obtención de productos de ésteres mezclados. Igualmente, como en el caso de la olefina, el reactante ácido carboxílico no tiene porque estar especialmente

20.

25.

30.



purificado y puede contener las impurezas normales encontradas en los mismos. Pueden emplearse las formas comercialmente disponibles de estos ácidos, incluyendo las soluciones acuosas.

5. Sin embargo, es preferible emplear estos reactantes en aquellas formas que tienen un contenido mínimo en agua, es decir, convenientemente menos del 25 % en peso y con preferencia menos del 15 % en peso de agua.

(c) Sistema catalítico

10. El sistema catalítico empleado en el proceso de esta invención consiste fundamentalmente en una combinación de un catión selenio o telurio junto con un anión haluro, eligiéndose la combinación del grupo consistente en catión telurio más anión bromuro, catión selenio más anión bromuro y catión selenio más anión cloruro. El componente selenio o telurio puede suministrarse al sistema de cualquier forma que, en solución o suspensión bajo las condiciones de oxidación, proporcione como mínimo algún catión soluble. Por ejemplo, el selenio o telurio puede suministrarse en forma elemental finamente dividida o como el carbonato, óxido, hidróxido, bromuro, cloruro, alcóxido inferior ( $C_1-C_3$ ), por ejemplo el metóxido, fenóxido o como una sal carboxilato en la que el ión carboxilato es igual o diferente al ión del reactante ácido. Preferentemente, el catión selenio o telurio se suministra como óxido, haluro (bromuro o cloruro), hidróxido o sal del reactante ácido. Debe observarse que pueden emplearse también mezclas de selenio y telurio pero no existe ventaja o detrimento alguno hacia el empleo de dichas mezclas.

25. El catión catalítico, como en el caso de los reactantes, puede suministrarse en las formas que normalmente se encuentran en el comercio, conteniendo cantidades normales de las
- 30.

417707



5. impurezas usuales. Finalmente, independientemente de la forma en la cual se suministre el componente catiónico del sistema catalítico, probablemente se convertirá, in situ, en una mezcla compleja que contiene el elemento libre, la sal carboxilato, la forma haluro, la forma oxihaluro junto con el óxido u óxidos.

10. El haluro puede suministrarse también en cualquier forma que, bajo las condiciones de reacción, produzca los aniones haluro adecuados en solución. Por ejemplo, se puede utilizar bromo o cloro elemental, el correspondiente ácido hidrohálico, los haluros de metales alcalinos o alcalinotérreos, haluros de metales pesados tales como cobalto o manganeso, bromuro o cloruro y similares. Son también adecuados los compuestos organo-halogenados tales como los trihaluros de alquilo y compuestos similares, capaces de producir aniones halógeno.

15. Sin embargo, un aspecto preferido del proceso de esta invención comprende el suministro de una porción sustancial del halógeno por reciclado a la zona de oxidación y por lo menos parte de los compuestos organo-halogenados producidos como subproductos en la reacción principal. Estos subproductos organo-halogenados son derivados halogenados del reactante olefínico y de los productos de reacción. Por ejemplo, cuando la olefina es etileno y el halógeno es bromo, éstos deberían incluir, pero no de forma limitativa, 1,2-dibromoetano, etilenbromohidrina, carboxilato de 2-bromoetilo y dibromuro de dietilenglicol (2,2'-dibromodietiléter). Evidentemente, podría emplearse una mezcla de dos o más compuestos productores de halógeno que, por las características fundamentales del proceso,

20. estarían normalmente presentes. Las fuentes de halógeno

25.

30.



simples no deberían emplearse normalmente, excepto durante el comienzo del proceso.

- Las proporciones relativas de los ingredientes del sistema catalítico y del catión controlador de la basicidad, son factores importantes a la hora de obtener selectividades y velocidades óptimas. Se ha encontrado que los resultados óptimos requieren la presencia de 0,1 a 10 % en peso de selenio o telurio en el medio de reacción en fase líquida. Convenientemente, se emplea de 0,3 a 5 % en peso y preferiblemente de 0,4 a 3 % en peso de selenio o telurio dentro del medio de reacción en fase líquida. Es de considerable importancia, al objeto de conseguir la velocidad y selectividad óptimas, asegurar la presencia de más de 1 átomo-gramo de halógeno total por átomo-gramo de telurio total o selenio total presente. Convenientemente, el sistema catalítico contiene como mínimo 4 átomos-gramo de halógeno por átomo-gramo de selenio y telurio y con preferencia por lo menos 5 átomos-gramo de halógeno por átomo-gramo de selenio o telurio. Por otro lado, los límites superiores en la relación de halógeno a selenio o telurio no parece ser críticos y pueden emplearse relaciones del orden de 30:1 e incluso superiores. No obstante, se emplean convenientemente relaciones de 25:1 e inferiores y con preferencia se utilizan las de 20:1 e inferiores. La siguiente table resume en una base general las proporciones amplias, especialmente preferidas de los dos componentes catalíticos clave, uno respecto al otro.

	<u>Amplio</u>	<u>Deseado</u>	<u>Preferido</u>
% en peso de selenio o telurio en el medio de reacción en fase líquida	0,1-10,0	0,3-5,0	0,4-3,0



	<u>Amplio</u>	<u>Deseado</u>	<u>Preferido</u>
Atomos-gramo de halógeno (Br ó Cl) por átomo-gramo de selenio o telurio presente dentro del medio de reacción en fase líquida	3-30	4-25	5-20

- El catión controlador de la basicidad ejerce naturalmente un efecto profundo sobre el comportamiento del sistema catalítico y, como ya se ha indicado, deberá estar presente en una cantidad suficiente para proporcionar por lo menos 0,05 equivalentes (base en gramos) por átomo-gramo de halógeno total presente dentro del medio de reacción en fase líquida. Las cantidades superiores a este mínimo suprimen además las reacciones de escisión y, en consecuencia, es deseable emplear por lo menos 0,2 equivalentes de catión controlador de la basicidad por átomo-gramo de halógeno total y es preferible el empleo de por lo menos 0,5 equivalentes de catión controlador de la basicidad por átomo-gramo del halógeno total.
5. Sin embargo, y como hasta ahora se ha indicado, el papel del catión controlador de la basicidad consiste en influenciar el comportamiento de los sistemas catalíticos y, si se emplea en una cantidad demasiado grande, el catión puede afectar adversamente al comportamiento del sistema catalítico.
10. Por consiguiente, no es deseable en general emplear más de 5 equivalentes de catión controlador de la basicidad por átomo-gramo de halógeno total presente dentro del medio de reacción en fase líquida, y en general es más deseable emplear por debajo de 3 equivalentes de catión controlador de la basicidad por átomo-gramo de halógeno total presente. Es preferible emplear menos de dos equivalentes de catión controlador de la basicidad por átomo-gramo de halógeno total presente en el medio de reacción en fase líquida. Los resultados más ventajoso-
- 15.
- 20.
- 25.



...sos y en consecuencia el régimen de operación más preferido, implica el empleo de 0,5 a 1,5 equivalentes de catión controlador de la basicidad por átomo-gramo de halógeno total en el medio de reacción en fase líquida.

5. (d) Condiciones de reacción

Otras condiciones dentro de la zona de reacción pueden variarse eficazmente en una gama relativamente amplia. La relación molar de oxígeno a olefina alimentados al sistema de reacción no constituye un factor muy crítico y por consiguiente pueden utilizarse relaciones (base molar) de 1:1.000 a 1:0,0,001 aproximadamente, si bien, lógicamente, se deben tomar las debidas precauciones para evitar la formación de mezclas inflamables.

10. La velocidad en la cual se alimenta el reactante de ácido carboxílico a la zona de oxidación tampoco es crítica en tanto en cuanto la velocidad sea suficiente para mantener un exceso de ácido sobre la cantidad estequiométricamente necesaria para la reacción; de este modo, esencialmente, la velocidad de alimentación del reactante ácido se determina manteniendo una constante inventiva del medio de reacción en fase líquida dentro de la zona de oxidación.

15. El tiempo de reacción, es decir el tiempo de residencia dentro de la zona de oxidación, puede variar ampliamente y, en operación continua, se expresa convenientemente en términos del cociente obtenido dividiendo el volumen de medio de reacción en fase líquida por la velocidad en la cual se extrae de la zona de oxidación en medio de reacción en fase líquida. Las velocidades de flujo son preferentemente ajustadas de modo que la velocidad de formación de producto, es decir

20. velocidad de formación de mitades glicólicas, sea de 0,7 a 4

25.

30.

417707



moles-gramo por litro de medio de reacción en fase líquida por hora, aproximadamente.

5. La temperatura de reacción, como ya se ha indicado, deberá exceder de 150°C, convenientemente de 155°C y con preferencia deberá ser superior a 160°C. El límite superior sobre la temperatura de reacción no constituye un factor crítico pero no deberá exceder de 250°C y con preferencia no debe ser superior a 240°C aproximadamente.

10. La presión de reacción no es un factor crítico en tanto en cuanto sea suficiente para mantener un medio de reacción en fase líquida y, de este modo, pueden emplearse presiones subatmosféricas, atmosféricas o superatmosféricas. Pueden emplearse presiones tan elevadas como 350 kg/cm<sup>2</sup> absolutos o más, pero normalmente se prefiere operar con presiones comprendidas entre 1,4 y 70 kg/cm<sup>2</sup> absolutos, aproximadamente, prefiriéndose especialmente la operación con presiones del orden de 3,5 a 49 kg/cm<sup>2</sup> absolutos, aproximadamente.

15. (e) Medio de reacción en fase líquida
20. Como anteriormente se ha indicado, el medio en el cual se presenta la reacción de formación de ésteres, es un medio de reacción en fase líquida confinado dentro de la zona de oxidación. Este medio contiene el reactante ácido carboxílico, los productos éster de la reacción, precursores del producto éster deseado de la reacción, subproductos de reacción
25. incluyendo subproductos halogenados, así como, desde luego, el sistema catalítico empleado, incluyendo el catión controlador de la basicidad. En dicho medio están también presentes el reactante olefínico disuelto y oxígeno disuelto.

30. En la práctica preferida, la cual, como anteriormente se ha indicado, comprende la operación continua, una por-



417707

- ción de este medio de reacción en fase líquida se extrae continuamente de la zona de oxidación y se procesa para recuperar los productos de reacción, reactantes no convertidos y subproductos halogenados. Naturalmente, el medio de reacción
5. en fase líquida puede extraerse como un líquido, pero es igualmente factible conducir la reacción de esta invención de modo tal que se volatilice continuamente una porción del medio de reacción en fase líquida y se extraiga como vapor. Cuando el
10. medio de reacción en fase líquida se extrae de la zona de oxidación como un líquido, éste es, naturalmente, una muestra representativa de la composición total de la fase líquida pero, cuando se extrae como vapor, el medio extraído deberá ser de una composición próxima a la que está en equilibrio con el medio en fase líquida.
15. Los términos "precursores de los productos éster deseados" y "subproductos de reacción" así como "subproductos de reacción halogenados", empleados todos ellos en los dos párrafos anteriores, se superponen sustancialmente debido a que todos ellos son en un grado sustancial precursores de los productos éster deseados y se incluyen a la hora de evaluar tanto
20. la velocidad de reacción como selectividad de la misma. Los productos finalmente deseados del proceso de esta invención son ésteres glicólicos vicinales incluyendo tanto los monoésteres como los diésteres. Los subproductos valiosos, y decimos valiosos a causa de que son precursores de los productos éster deseados, incluyen el glicol correspondiente a la olefina misma (es decir, etilenglicol y/o propilenglicol) y éter-alcoholes de elevado punto de ebullición y monoésteres y diésteres de éter-alcoholes. Los subproductos halogenados que se
25. forman también son igualmente precursores, correspondiendo el
- 30.



halógeno al empleado como componente del sistema catalítico. Ejemplos ilustrativos de la naturaleza de los materiales de elevado punto de ebullición formados (suponiendo que la olefina sea etileno y el ácido carboxílico monobásico sea ácido acético) son dietilenglicol, trietilenglicol y sus derivados mono y diacetato. Los subproductos halogenados han sido descritos anteriormente en conexión con el sistema catalítico e incluyen (suponiendo que el bromuro sea el anión del sistema catalítico) etilenbromo, acetato de 2-bromoetilo, 1,2-dibromoetano y derivados bromados de los materiales de elevado punto de ebullición.

El dibujo adjunto ilustra y explica esta invención y sus ventajas. Al objeto de facilitar la exposición, pero sin intentar con ello limitar esta invención, se supone que los reactantes son etileno, ácido acético y oxígeno, mientras que el sistema catalítico está compuesto por telurio catiónico y bromo aniónico, siendo el catión controlador de la basicidad el catión litio. Se supone que la operación es continua, aunque esta invención no se limita a este modo de realización.

A la zona de oxidación 10, dentro de la cual se encuentra un medio de reacción en fase líquida 11, se alimentan etileno por el conducto 12, oxígeno por el conducto 13 y ácido acético por el conducto 14. Acido acético de recicló y un gas de recicló que contiene etileno sin reaccionar y oxígeno, se mezclan con reactantes frescos antes de la introducción en la zona de oxidación 10, por vía de los conductos 16 y 17 respectivamente. Debe observarse que a pesar de que el reactante de oxígeno (junto con gas de recicló) es mostrado introduciéndose a través de un rociador 18, el etileno podría introducirse también de forma similar. El rociado de los reactantes gaseosos



5. a través del medio de reacción en fase líquida promueve de este modo la agitación y facilita el contacto íntimo de los reactantes con el medio de reacción en fase líquida. Si se desea, puede proporcionarse también agitación mecánica (no mostrada) como medio para eliminar el calor de reacción.

10. En la zona de oxidación 10 se introducen también dos corrientes adicionales, que en el dibujo se muestran como introducidas independientemente al objeto de hacer más claro el proceso, aunque pueden premezclarse fácilmente con una o más de las otras corrientes de reactante. La primera de estas dos corrientes adicionales, introducida por el conducto 19, es la corriente catalítica, mientras que la segunda es una corriente de reciclaje de materiales orgánicos halogenados, obtenidos de una forma que más adelante se explicará, y que se introducen por el conducto 20.

15. El catalizador introducido por el conducto 19 procede a su vez de dos fuentes. La primera de ellas, suministrada desde fuentes al margen del sistema, tiene el cometido de reponer la pérdida de material del sistema y se suministra en una cantidad relativamente menor en comparación con el suministro total. La otra fuente de catalizador, suministrada por el conducto 21, que comunica con el conducto 19, es catalizador de reciclaje y constituye la fuente predominante de catalizador introducido a la zona de oxidación 10. La fuente de catalizador, al margen del sistema, puede comprender por ejemplo dióxido de telurio (una fuente de catión telurio) siendo la fuente de anión bromo, por ejemplo, bromuro de litio, el cual tiene la ventaja de ser tanto una fuente de anión bromuro como una fuente preferida del catión controlador de la basicidad (litio). Otra alternativa igualmente adecuada puede comprender

20.

25.

30.



5. el suministro de catión litio, por ejemplo, en forma de hidróxido de litio, con el bromo, por ejemplo, en forma de ácido bromhídrico. Para facilitar el manejo de la mezcla, esta corriente catalítica de repuesto puede suministrarse desde la fuente al margen del proceso en forma de una lechada y/o solución de los constituyentes en ácido acético.

10. De la zona de oxidación 10 se extrae un efluente gaseoso por el conducto 22. Este efluente gaseoso se condensa parcialmente en el refrigerador 23, alimentándose entonces el material condensado al separador 24. Los líquidos condensados son extraídos del separador 24 por el conducto 25 y transferidos a la zona de recuperación 40. Los materiales no condensados (es decir, los materiales aun gaseosos) son extraídos del separador 24 por el conducto 26, comprimidos (no se muestran  
15. los medios de compresión) y reciclados a la zona de oxidación 10 por el conducto 27 que comunica con el conducto 17. Este vapor no condensado de reciclo constituye la fuente principal de etileno de reciclo y oxígeno. Una pequeña porción de este vapor de reciclo se purga normalmente por el conducto  
20. 28 para evitar o limitar la formación de impurezas gaseosas en las alimentaciones.

25. La segunda corriente extraída de la zona de oxidación 10, por el conducto 29, es una porción del medio de reacción en fase líquida, y se extrae a una velocidad suficiente para mantener una constante inventarial de medio de reacción en fase líquida 11 dentro de la zona de oxidación 10. El medio de reacción en fase líquida, al igual que el material condensado, extraído del separador 24 por el conducto 25, se alimenta a la zona de recuperación 40. Dentro de la zona de  
30. recuperación 40, se lleva a cabo una serie de separaciones,



siendo esencialmente los materiales separados agua subproduc-  
to y óxido de carbono de desecho (extraídos por el conducto 41),  
ácido acético para reciclado (extraído por el conducto 42 que  
5. comunica con el conducto 16), los productos éster deseados con-  
sistentes en monoacetato de etilenglicol, diacetato de etilen-  
glicol y una porción relativamente pequeña de etilenglicol sin  
esterificar (conducto 43). Los subproductos halogenados son  
también extraídos de la zona de recuperación 40 por los con-  
ductos 44 y 45 los cuales comunican con el conducto 20 y son  
10. de este modo reciclados a la zona de oxidación 10. Los mate-  
riales extraídos por el conducto 44 son aquellos que son más  
volátiles (inferior punto de ebullición) que el producto éster  
deseado, mientras que los extraídos por el conducto 45 son  
aquellos que poseen menos volatilidad (superior punto de ebu-  
15. llición) que los productos éster deseados. El material final,  
extraído de la zona de recuperación 40 por el conducto 21,  
comprende catalizador que puede encontrarse en forma de una  
lechada de los componentes catalíticos en un medio orgánico,  
comprendiendo este último los productos éster-alcohólicos de  
20. elevado punto de ebullición de la reacción, incluyendo con fre-  
cuencia una porción de los subproductos halogenados que son  
menos volátiles que los productos éster deseados. En una modi-  
ficación convencional del esquema mostrado en el dibujo, no  
es necesario realizar la extracción de los subproductos halo-  
25. genados de elevado punto de ebullición como una corriente se-  
parada, ya que este material puede extraerse fácilmente con  
catalizador de reciclado por el conducto 21.

La corriente, extraída por el conducto 21, es la  
fuente del catalizador reciclado introducido a la zona de oxi-  
30. dación 10 por el conducto 19 y contiene una mezcla compleja



- de materiales que comprenden óxidos de telurio, bromuros, sales acetatos y oxibromuros y quizás también algo de telurio elemental. El componente bromo del sistema catalítico en esta corriente catalítica de reciclaje (además del presente en forma de compuestos organo-halogenados) está esencialmente en forma de bromuro de litio y bromuros y oxibromuros de telurio. El catión controlador de la basicidad (litio) en esta corriente catalítica de reciclaje, al igual que el telurio, está presente en una mezcla compleja, conteniendo predominantemente bromuro de litio
5. (independientemente de la forma en la cual se suministre originalmente) pero contiene también otros compuestos de litio, incluyendo hidróxido, oxibromuro y acetato. Una porción de esta corriente catalítica deberá purgarse normalmente (por el conducto 46) para evitar la formación incontrolada de los materiales orgánicos de elevado punto de ebullición empleados como agente vehículo para esta corriente catalítica de reciclaje y podría descargarse o tratarse para la recuperación de los contenidos en metal y/o halógeno.
- 10.
- 15.

- La zona de recuperación 40 está mostrada en el dibujo esquemáticamente ya que representa una serie de columnas de destilación y de tipo y diseño convencional, de sobra conocidos para los expertos en la técnica, por lo que no es necesario la exposición detallada de la misma.
- 20.

- Anteriormente se ha indicado que la naturaleza de los efluentes de reacción, es decir el material extraído de la zona de oxidación 10 por el conducto 29, es sustancialmente diferente de la naturaleza de los efluentes obtenidos por la práctica de la técnica anterior. En la técnica anterior, los subproductos halogenados suministrados a la zona de oxidación 10 por el conducto 20, deberían proporcionar una gran
- 25.
- 30.



- porción, casi predominante, del bromo necesario como componente catalítico para la reacción, a la vez que el bromo de la corriente catalítica de reciclaje debía ser pequeño en relación con el total. Sin embargo, en esta invención, en especial en las versiones preferidas, mientras que la cantidad de halógeno necesario para catalizar la reacción permanece de una forma bastante comparable, la proporción del mismo suministrado por reciclaje de los subproductos orgánicos halogenados es reducida, y se incrementa la cantidad suministrada por reciclaje de componentes catalíticos. En el régimen de operación preferido, la cantidad de halógeno suministrado por el catalizador reciclado (es decir, halógeno inorgánico) puede predominar con frecuencia, a un grado tal como del 60 - 70 % del halógeno total requerido. En el sistema de la técnica anterior, los subproductos halogenados eran la fuente predominante de halógeno reciclado al reactor y, de este modo, la práctica de esta invención puede reducir la cantidad de halógeno orgánico a manejar en un factor tan grande como 2 ó incluso más. Esto es una consecuencia de la obtención de un efluente de reacción de distinta composición, conteniendo una proporción inferior de productos orgánicos halogenados y una proporción incrementada de halógeno inorgánico que las obtenidas hasta el presente. Debe observarse que a pesar de que es evidentemente deseable reciclar la totalidad de los subproductos halogenados a la reacción, esto no siempre puede ser comercialmente practicable puesto que la porción del catalizador purgado por el conducto 46 puede contener una pequeña cantidad de subproductos de reacción orgánicos halogenados. En el producto éster pueden estar presentes como contaminantes pequeñas cantidades de subproductos halogenados, si bien éstos pueden eliminarse facil-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



mente de dicho producto éster. (Véase la solicitud No. de Serie 220.889, presentada el 26 de enero de 1.972).

Serán fácilmente evidentes otras modificaciones del sistema descrito anteriormente e ilustrado en el dibujo.

5. Una de dichas modificaciones consistiría en la separación del medio de reacción en fase líquida por volatilización en lugar de extraerlo por el conducto 29. En esta versión, la totalidad del producto extraído de la zona de oxidación sería separado por el conducto 22 y no sería necesario efectuar reciclo alguno de catalizador. Por lo tanto, el único material extraído
10. por el conducto 29 sería la pequeña cantidad de purga necesaria para evitar la formación de subproductos orgánicos de elevado punto de ebullición y sería comparable, groseramente, en lo que respecta a cantidad, con la cantidad purgada por el
15. conducto 46.

Evidentemente, aunque solamente se ha mostrado una zona de oxidación, pueden emplearse varias zonas conectadas en serie o en paralelo, o en ambas disposiciones.

- Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar
20. adicionalmente esta invención pero en modo alguno para limitar el alcance de la misma. A menos que se establezca lo contrario, todas las partes y porcentajes en la descripción de los ejemplos, se indican en peso. Tal como se utilizan en la descripción de los ejemplos así como en toda esta memoria, los siguientes
  25. términos poseen los significados dados a continuación:

- selectividad: representa los moles de producto éster y precursores del mismo (expresado como equivalentes de producto éster) que se forman por mol de compuesto olefinicamente insaturado que reacciona, generalmente expresado como un porcentaje.
- 30.



5. velocidad: representa los moles-gramo de producto éster y pre-  
cursores del mismo (expresado como equivalentes de  
producto éster) formados por hora por litro de medio  
de reacción en fase líquida dentro de la zona de  
oxidación.

EJEMPLO 1

10. Se utiliza un aparato similar al mostrado en el dibu-  
jo, comprendiendo un autoclave de titanio, encamisado, de 7,5  
litros, con un conducto de extracción de rebose acoplado en un  
punto suficiente para mantener un volúmen líquido de 6,8 litros  
dentro del autoclave. El autoclave se llena inicialmente hasta  
el punto de rebose con una lechada de dióxido de telurio y bro-  
muro de litio suspendidos y/o disueltos en ácido acético al  
15. 95 %. En general, la lechada contiene 1,5 % del dióxido y 8 %  
del bromuro. El autoclave se calienta entonces bajo nitrógeno  
a 170°C y se inicia la alimentación de olefina y oxígeno (re-  
lación molar de oxígeno a etileno, 0,58:1). El oxígeno emplea-  
do es de una pureza del 95 % (moles) conteniendo aproximadamen-  
te 4 moles % de nitrógeno y 1 mol % de argon. La presión se  
20. mantiene en 28,2 atmósferas absolutas mediante la regulación  
del gas extraído del autoclave. El gas extraído se comprime y  
recicla para su mezcla con los reactantes gaseosos recientemen-  
te suministrados, a la vez que una porción se purga para evitar  
la formación incontrolada de diluyentes (tales como nitrógeno  
25. y argon). El material purgado se enfría primeramente a 38°C  
para recuperar el ácido acético contenido en el mismo. Este  
ácido acético se recicla al autoclave.

30. El medio de reacción en fase líquida es extraído a  
medida que se forma hasta la línea de rebose y se destila  
(a) para eliminar agua y óxidos de carbono junto con menores



5. cantidades de otros materiales de bajo punto de ebullición del sistema, (b) para recuperar el ácido acético sin convertir y reciclarlo al autoclave y (c) precursores halogenados (principalmente 1-acetoxi-2-bromoetano pero conteniendo también algo de bromohidrina y otras especies bromadas, referidas colectivamente como "productos ligeros halogenados") que tienen puntos de ebullición inferiores al punto de ebullición de los ésteres de etilenglicol que son también reciclados al autoclave en mezcla con el ácido acético. Los ésteres glicólicos son recuperados y se reciclan al autoclave todos los materiales, bromados o no, que tienen puntos de ebullición superiores al del 1,2-diacetoxietano, incluyendo los componentes catalíticos. Se suministra ácido acético de repuesto, inicialmente en forma de la lechada antes descrita (para evitar el agotamiento de componentes catalíticos a medida que se extrae la fase líquida) y a continuación como ácido acético glacial, a una velocidad suficiente para mantener una velocidad de extracción constante del medio de reacción en fase líquida. La velocidad de extracción corresponde bastamente a un tiempo de residencia de 3/4 de hora (como anteriormente se ha definido).
- 10.
- 15.
- 20.

25. Después de unas 10 horas de operación continua en la forma antes descrita, en cuyo tiempo se toman periódicamente muestras que son analizadas para evaluar su composición, se consigue la operación a régimen constante. La siguiente tabla indica las composiciones y flujos (en gramos/hora) de las corrientes principales después de alcanzarse el régimen constante. Si bien existe una provisión para purga y reposición de catalizador, en las 96 horas de duración de la operación, no es necesario efectuar dicha reposición ni purga.



TABLA I

<u>Componente</u>	<u>Alimen- taciones</u>	<u>Extrac- ción fa- se líquida</u>	<u>Corrientes líqui- das recicladas</u>			<u>Producto</u>
			<u>Purgas</u>	<u>ligeros (4)</u>	<u>Pesados (5)</u>	
Etileno	410	--	< 1	--	--	--
Oxígeno	271(1)	--	< 1	--	--	--
Oxidos de carbono	--	9	13	--	--	--
Subproductos li- geros (2)	--	18	18	--	--	--
Agua	--	459	414	45	--	--
Acido acético	1395	4617	--	4617	--	--
Ligeros halogena- dos	--	63	--	63	--	--
Esteres glicólicos	--	2646	--	9	801	1836
Materiales pesados (3)	--	603	--	--	603	--
Catalizador						
Br	--	477	--	--	477	--
Te	--	54	--	--	54	--
Li	--	54	--	--	54	--

Notas

- (1) 95 % de pureza; composición indicada anteriormente.
- (2) principalmente acetato de etilo y acetaldehído.
- (3) principalmente mono- y diacetato de dietilengli-  
col y 2,2'-dibromodietiléter aunque están pre-  
sentes otros materiales que incluyen cantidades  
menores de derivados triglicólicos. Aproximada-  
mente el 25 % en peso de compuestos presentes con-  
tienen halógeno.
- (4) puntos de ebullición inferiores al de los ésteres  
glicólicos.
- (5) puntos de ebullición superiores al de los ésteres



417707

glicólicos.

5. El análisis indica que la selectividad obtenida de acuerdo con el procedimiento anterior es del 96,5 %, mientras que la velocidad de formación de producto es de 2,8 moles-gramo/litro-hora. El análisis detallado de la fase líquida extraída (comparado al material extraído por el conducto 2º del dibujo) indica la presencia de menos de 0,3 % en peso de mitades totales formato en la fase líquida.
10. En contraste, se repite el anterior procedimiento experimental excepto con las siguientes modificaciones: no se emplea catión controlador de la basicidad; en su lugar, el anión bromuro es suministrado por inyección de una cantidad de bromo elemental tal que se suministra la misma cantidad de bromo en forma elemental que cuando se suministró en forma de bromuro de litio anteriormente. En esta comparación, la selectividad es solo del 88 %, aunque la velocidad es esencialmente comparable a la obtenida en el ejemplo anterior. Sin embargo, y en contraste, más del 3 % de la fase líquida extraída del autoclave se encuentra en forma de ácido fórmico y/o mitades formato. Esta comparación, no ilustrativa de la invención, se repite de nuevo, siendo todas las condiciones las empleadas en el ejemplo salvo el empleo de una cantidad equimolar de una solución acuosa de HBr al 48 % en peso, empleada en lugar del bromo elemental usado en la comparación antes descrita. Adicionalmente, la temperatura de reacción es reducida desde 170 a 150°C. No se detectó ningún cambio significativo entre esta comparación y la descrita inmediatamente antes.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Adicionalmente, se repite el ejemplo 1 anterior empleando una cantidad equimolar de ácido propiónico en lugar de ácido acético. Se observan unos resultados esencialmente compa-

417707



5. rables a los obtenidos en el ejemplo 1, si bien en este caso, el análisis de la fase líquida extraída se lleva a cabo para detectar no sólo las mitades formato sino también las mitades acetato. La producción de propionato de etilenglicol, tanto con respecto a la velocidad de formación como a la selectividad, es comparable a la observada en el ejemplo 1 anterior.

10. Se repite de nuevo el ejemplo 1 anterior empleando una cantidad molar de propileno en lugar de etileno como reactante. Si bien las composiciones de las corrientes cambian algo, se obtiene una velocidad global de 3,8 moles-gramo/litro-hora y una selectividad del 92 %. El nivel de formato detectado en la fase líquida extraída es de 0,25 % en peso de mitades formato, expresadas como ácido fórmico.

15. Finalmente, se repite el procedimiento del ejemplo 1 anterior empleando una mezcla de bromuro de cobalto y acetato de cobalto para proporcionar la misma concentración de equivalentes de cobalto que de litio y la misma concentración, en términos de átomos-gramo de bromo dentro del medio de reacción en fase líquida, que la empleada en el ejemplo 1 anterior.

20. A excepción de unos pequeños cambios en las composiciones de las corrientes intermedias, los resultados no son significativamente distintos a los observados en el ejemplo 1 anterior. La velocidad, selectividad y cantidad de mitades formato, en la fase líquida extraída, son esencialmente las mismas.

25. EJEMPLO 2

30. Se lleva a cabo una serie de experimentos dentro de un autoclave de titanio, encamisado, agitado, de 1 litro de capacidad. En cada uno de los siguientes experimentos, se introduce una carga conteniendo 450 g de ácido acético, 5 g de dióxido de telurio, 20,1 g de agua y un total de 232 milimoles



- de anión bromuro, además de la cantidad indicada de catión controlador de la basicidad. La cantidad de catión controlador de la basicidad se expresa en términos de la proporción de equivalentes de catión controlador de la basicidad por átomo-gramo de bromo (denominada "proporción" en la siguiente tabla).
5. Después de la carga inicial, el autoclave es presionado con nitrógeno a 21,4 atmósferas absolutas y se inicia una alimentación gaseosa compuesta de 40 litros/hora de oxígeno, 60 litros/hora de etileno y 210 litros/hora de etano (los flujos de gases medidos a 0°C y 760 ml de Hg). El autoclave se calienta entonces rápidamente a 160°C (en un periodo de 30-45 minutos). El autoclave se mantiene a 160°C durante 2 horas y a continuación se enfría y despresuriza. Durante la operación, el autoclave se mantiene a 21,4 atmósferas absolutas ventilando la cantidad suficiente de vapor del reactor. Este vapor ventilado se enfría para condensarlo y recuperar los ácidos acético y fórmico del mismo, y el vapor enfriado se analiza con respecto a los óxidos de carbono. El ácido fórmico recuperado se incluye más abajo en el análisis con respecto al porcentaje de formato. Los efluentes líquidos son extraídos y analizados con respecto a las mitades glicol y formato. La concentración total de mitades glicólicas presentes, expresada en términos de cantidad equivalente de 1,2-diacetoxietano (diacetato de etilenglicol, abreviado como "EGDA"), es un índice directo de la velocidad de reacción puesto que el tiempo de reacción en todos los experimentos siguientes es constante. La siguiente tabla indica los resultados obtenidos. En esta tabla, los experimentos enumerados son ilustrativos de la invención mientras que los experimentos indicados con letras son controles presentados solamente con fines comparativos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



TABLA II

Exp. No.	Catión controlador de la basicidad	Proporción	% en peso de EGDA	% de formato
A	ninguno	—	40,5	0,87
B	ninguno	—	38,7	0,93
1	Li	0,14:1	28,0	0,43
2	Li	0,27:1	28,1	0,27
3	Li	1:1	21,0	0,11
4	Li	1:1	24,3	0,14
5	Li	1,5 :1	18,2	0,07
6	Mg	0,14:1	33,7	0,55
7	Mg	0,27:1	30,2	0,44
8	Zn	0,5 :1	13,6	0,11
9	Ca	1:1	26,4	0,18
10	Mn	0,15:1	32,4	0,30
11	Mn	1:1	13,2	0,08
12	Ni	0,5 :1	17,0	0,23
13	Co	0,1 :1	40,9	0,51
14	Co	0,3:1	34,1	0,32
15	Co	0,8:1	32,4	0,27
16	Co	1:1	26,5	0,20
17	Co	1,5:1	25,4	0,14
18	Co	2,0:1	25,9	0,07
19	Ce	1,5:1	15,3	0,06
20	As	1,5:1	25,2	0,17
21	Sb	1,5:1	23,2	0,14
22	Na	0,25:1	20,7	0,14
23	Na	0,5:1	18,6	0,08
24	Fe	0,25:1	34,2	0,46
25	Cr	0,1:1	36,8	0,54
26	Mo	0,1:1	35,4	0,52
27	Sc	0,1:1	34,6	0,45
28	Y	0,1:1	32,5	0,41
29	Bi	1:1	28,9	0,31
30	Cu	0,5:1	36,7	0,51
31	trietilamina	0,5:1	27,2	0,09
32	piridina	1:1	25,4	0,24
33	pirrol	1:1	26,7	0,28
34	indol	1:1	30,2	0,31
35	trifenilamina	2:1	26,2	0,15
36	tetraetilamonio	1:1	23,4	0,08

417707



5. Los controles A y B anteriores utilizan ABr y acetato de 2-bromoetilo, respectivamente, como fuente de bromo, no utilizando catión controlador de la basicidad. Estos dos controles proporcionan puntos de base contra los cuales pueden evaluarse fácilmente los experimentos ilustrativos de la invención.

10. En todos los experimentos anteriores, excepto los números 4, 5, 20 y 31-36, el catión controlador de la basicidad se suministra en forma del acetato. En los experimentos 4 y 5, el catión se suministra como una mezcla equimolar de las sales bromuro y acetato, siendo suministrado el anión bromuro adicional necesario en el experimento 4 en forma de HBr. En el experimento 20, el catión se suministra en forma de ácido arsenioso; obsérvese que aunque el arsénico está contenido en la porción aniónica de la fuente inorgánica, la naturaleza altamente anfótera del arsénico se traduce en la descomposición del anión arsenato dentro de la mezcla de reacción para producir arsénico catiónico. Los materiales orgánicos empleados como cationes controladores de la basicidad en los experimentos 15. 20. 31 - 35 se suministran como compuestos. El catión tetraetilamonio empleado en el experimento 36 se suministra en forma del hidróxido.

25. El examen de los datos anteriores (experimentos 1-5 y 13-18) indica que la introducción del catión controlador de la basicidad puede reducir con frecuencia (pero no siempre) la velocidad de reacción a temperatura constante. Incluso cuando la velocidad se disminuye inicialmente, a medida que la cantidad de catión empleado incrementa, la velocidad disminuye pero ligeramente después de la pérdida inicial de velocidad; sin embargo, aunque la velocidad se aproxima a una 30.



asintota, la cantidad de ácido fórmico producido continúa declinando. Adicionalmente en los experimentos 1-36 se produce una cantidad sustancialmente reducida de óxido de carbono que son detectados en los controles.

5.

EJEMPLO 3

Se repite el procedimiento descrito anteriormente en conexión con el ejemplo 2 empleando litio y cobalto como cationes controladores de la basicidad, suministrándose estos cationes en diversas formas. En cada experimento, el catión controlador de la basicidad se suministra en una cantidad suficiente para dar una relación de equivalente de catión por equivalente de halógeno, de 1:1. La siguiente lista indica los tipos de compuestos empleados. Los resultados en cada caso son esencialmente iguales a los obtenidos en los experimentos 3 y 4 del ejemplo 2 cuando el litio es el catión, y esencialmente iguales a los obtenidos en el experimento 16 del ejemplo 2 cuando el catión es cobalto.

10.

15.

20.

25.

30.

<u>Litio</u>	<u>Cobalto</u>
óxido	hidróxido
carbonato	oleato
citrate	óxido
sulfato	fosfato
nitrate	elemental (en polvo)
hidróxido	
aluminato	
fenato	
estearato	
bicarbonato	
elemental	



417707

EJEMPLO 4

Se lleva a cabo una serie de experimentos siguiendo el procedimiento descrito en conexión con el ejemplo 2; sin embargo, la temperatura se varía de un experimento a otro.

- 5. En cada uno de los siguientes experimentos 1 a 5, el litio es el catión y se utiliza en una cantidad suficiente para dar una relación (véase ejemplo 2) de 1:1. En cada uno de los experimentos 6-9 siguientes, el catión es cobalto y se emplea en una relación (véase ejemplo 2) de 1:1. En cada caso,
- 10. el catión controlador de la basicidad se carga en forma de la sal acetato, mientras que la fuente de bromo es HBr o acetato de 2-bromoetilo. No se utiliza ningún catión controlador de la basicidad en los controles (experimentos indicados con las letras C, D y E). La siguiente tabla indica los resultados obtenidos.
- 15.

TABLA III

(Efecto de la Temperatura)

Exp. No.	Temperature, °C	% en peso de EGDA	% de formato
20. 1	155	12,4	0,07
2	165	26,7	0,17
3	180	47,5	0,20
4	200	53,2	0,29
5	220	52,1	0,37
25. 6	155	19,2	0,12
7	165	28,5	0,20
8	180	38,7	0,19
9	200	48,2	0,21
C	150	38,6	0,84
30. D	170	40,2	0,87
E	190	39,8	0,91



- Contrastando los datos anteriores con los datos del ejemplo 2, se observa que cualquier reducción inicial en la velocidad asociada con el empleo de algunos cationes controladores de la basicidad, se salva facilmente ajustando la temperatura de reaccion. Por otro lado, en ausencia de catión controlador de la basicidad (controles C, D y E), la elevación de la temperatura no afecta significativamente a la velocidad de formatos producidos.

#### EJEMPLO 5

- Se lleva a cabo una serie de experimentos empleando dióxido de selenio, tanto con aniones bromuro como cloruro, en lugar del dióxido de telurio del ejemplo 2, pero por otra parte utilizando el procedimiento y aparato allí descritos. De este modo, la mezcla cargada contiene 3,5 g de  $\text{SeO}_2$  excepto en los controles F y G que utilizan 5 g de  $\text{TeO}_2$ . No se utiliza ningún catión controlador de la basicidad en los controles H y J, los cuales son experimentos de base comparables a los controles A y B. En los otros experimentos, el litio (suministrado en forma de acetato) se emplea en una cantidad suficiente para proporcionar una relación (como se ha definido en el ejemplo 2) de 1:1. La siguiente tabla IV ilustra los resultados obtenidos.

TABLA IV

Exp. No.	Anión haluro	Temp., °C.	% en peso de EGDA	% de formato
F	Cl	150	0,2	0,06
G	Cl	200	2,6	0,34
H	Cl	160	8,9	0,62
J	Br	160	27,4	0,96
1	Cl	160	2,8	<0,06
2	Br	160	19,2	0,11
3	Cl	200	6,6	0,06
4	Br	200	50,4	0,19



- Los controles F y G demuestran que el telurio más cloro es un sistema catalítico extremadamente inactivo con etileno a cualquier temperatura. Los controles H y J indican que el selenio más cloro y/o bromo es, sin embargo, eficaz, siendo el sistema menos activo considerablemente cuando está presente cloro por lo que es de menos preferencia; estos controles demuestran también que el problema de formación de formatos no es exclusivo del telurio solamente. Los experimentos 1 - 4 demuestran que la formación de formatos puede reducirse fuertemente mediante la práctica de esta invención y no es necesario incurrir en ninguna falta de velocidad puesto que un incremento en la temperatura puede restaurar la velocidad a o por encima de, los niveles de base indicados por los controles H y J.
5. Controles K y L
10. En estos dos experimentos, se estudia el sistema de reacción de la Patente USA No. 3.479.395, preparando una solución que contiene 1 % en peso de  $\text{TeO}_2$  en una solución de ácido acético que tiene 15 % en peso de  $\text{LiCl}$  (Control K) ó  $\text{LiBr}$  (Control L) disuelto en dicha solución. Después de un tratamiento a  $75^\circ\text{C}$  para disolver el  $\text{TeO}_2$ , se cargan a un autoclave 468 g de la solución. El autoclave se carga también con 32 g de buteno-2 y se presuriza a 21,4 atmósferas absolutas con nitrógeno a  $25^\circ\text{C}$ . Se inicia el flujo de alimentación de gas, consistiendo este último en 40 litros/hora de oxígeno; 150 litros/hora de etano; 60 litros/hora de nitrógeno y 60 litros/hora de buteno-2 (los volúmenes de flujo de gases expresados a  $25^\circ\text{C}$  y 760 mm de Hg). El autoclave se calienta entonces a  $150^\circ\text{C}$  durante 2 horas y se enfría luego. Con  $\text{LiCl}$ , los efluentes contienen 9 moles de  $\text{CO}_2$  por mol de 2,3-diacetoxibutano y,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

417707



con LiBr, contienen 7 moles de CO<sub>2</sub> por mol de 2,3-diacetoxi-  
butano así como, en ambos casos, una gran cantidad de otros  
subproductos, lo cual es indicativo de la obtención de selec-  
tividades muy bajas.

5.

EJEMPLO 6

Se lleva a cabo una serie de experimentos similares  
a los experimentos 1-5 y 13-18 del ejemplo 2, empleando propi-  
leno en lugar de etileno. Las velocidades de formación de 1,2-  
diacetoxipropano y niveles de porcentaje de formato son compa-  
rables a los observados en el ejemplo 2. La selectividad es  
superior a 85 moles %; sin embargo, cuando el control A se re-  
pite con propileno en lugar de etileno, la selectividad es in-  
ferior a 80 moles % mientras que el porcentaje de formato  
pasa del 3 %.

10.

15.

En otra serie de experimentos similares a los expe-  
rimentos 13 - 18 del ejemplo 2, el ácido acético es reempla-  
zado por ácido fórmico (el análisis con respecto al CO y CO<sub>2</sub>  
proporciona los valores de selectividad empleados), ácido  
propiónico y ácido n-pentan-1-óico. Se obtienen resultados  
similares.

20.

Control M

Se lleva a cabo una serie de experimentos utilizan-  
do el procedimiento del ejemplo 2 pero empleando, como catio-  
nes controladores de la basicidad, un grupo de materiales que  
posean coeficientes de actividad inferiores a 0,4 pero que  
exhiben ausencia de efectos productores del pH. Los materiales  
ensayados son plata, mercurio, cadmio y plomo, suministrados  
originalmente al sistema de reacción en forma de sus óxidos,  
en una cantidad suficiente para dar una relación (véase ejem-  
plo 2) de 1:1. Después de concluir el periodo de reacción de

25.

30.



2 horas, solamente se encuentran trazas de EGDA con plata o mercurio (es decir, menos de 0,2 % en peso). Con plomo, se encuentra 2,4 % en peso de EGDA, mientras que con cadmio se encuentra 4,7 % en peso de EGDA. De este modo, la velocidad exhibida en todos los experimentos es demasiado baja para ser significativa.

Al objeto de ilustrar la situación en la cual se utiliza un material que tiene tanto un elevado coeficiente de actividad como un efecto reductor del pH, se repite el procedimiento del ejemplo 2, empleando 1 mol de  $H_2SO_4$  por mol de bromo total. Se forma una cantidad de EGDA marginalmente superior (45,3 % en peso expresado en la misma base empleada en el ejemplo 2); sin embargo, el porcentaje de formato incrementa agudamente (a 1,52 % en peso). De este modo, la serie de experimentos descritos en este control, demuestra la importancia de tanto un coeficiente de elevada actividad como la ausencia de un efecto reductor del pH.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 el No. de Ser. 278.903 de 9 de agosto de 1.972, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES GLICOLICOS VICINALES;

417707



caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para preparar ésteres glicólicos vicinales, en particular ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, hidrocarbílicos  $C_1 - C_5$  de glicoles vicinales  $C_2 - C_3$ , mediante reacción catalítica en fase líquida de (a) una olefina que corresponde en estructura a la mitad glicólica de dicho éster y seleccionada del grupo consistente en etileno y propileno, (b) oxígeno molecular y (c) un ácido carboxílico, hidrocarbílico, alifático, monobásico, de 1 a 5 átomos de carbono, que corresponde en estructura a la mitad acilo de dicho éster; siendo el catalizador de dicha reacción un catión telurio o selenio en combinación con un anión haluro, eligiéndose dicha combinación del grupo consistente en catión telurio más anión bromuro, catión selenio más anión bromuro y catión selenio más anión cloruro; efectuándose dicha reacción dentro de una zona de oxidación que contiene un medio de reacción en fase líquida que comprende los reactantes, catalizador y productos de reacción los cuales incluyen los ésteres de ácidos carboxílicos y subproductos halogenados; caracterizado porque comprende reducir al mínimo las pérdidas de selectividad a la vez que se maximiza la velocidad de formación del éster de ácido carboxílico producto, efectuando la reacción a una temperatura superior a  $150^{\circ}C$  pero no superior a  $250^{\circ}C$  aproximadamente, en presencia de por lo menos 0,05 equivalentes de un catión controlador de la basicidad por átomo-gramo de halógeno en dicho medio de reacción en fase líquida, teniendo dicho catión controlador de la basicidad, cuando se encuentra en forma de una sal con el haluro correspondiente al del sistema catalítico, un coeficiente de actividad de por lo menos 0,40 y no teniendo dicho catión controlador de la basicidad un efecto reductor del pH cuando se encuentra en

ME



forma de una sal con el reactante ácido carboxílico.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catión controlador de la basicidad se elige entre por lo menos uno de los miembros del grupo consistente en metales alcalinos, metales alcalinotérreos, lantánidos, escandio, itrio, hierro, cobalto, níquel, zinc, bismuto, cromo, manganeso, molibdeno, cobre, arsénico, antimonio, alquilaminas, sales de alquilamonio cuaternario, fenilaminas, pirrol, piridina, indol y pirroles alquil-sustituídos, piridinas e indoles.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catión controlador de la basicidad se elige entre por lo menos uno de los miembros del grupo consistente en metales alcalinos, metales alcalinotérreos, cobalto, cerio, manganeso, arsénico y antimonio.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catión controlador de la basicidad se elige entre por lo menos uno de los miembros del grupo consistente en metales alcalinos y cobalto.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catión controlador de la basicidad se elige entre por lo menos uno de los miembros del grupo consistente en litio y cobalto.
25. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque la combinación catalítica es catión telururo más anión bromuro.
30. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina es etileno.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina es etileno y el ácido carboxílico

MCE



417707

es ácido acético.

5. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque la temperatura de reacción es superior a 155°C pero no superior a 240°C aproximadamente.
10. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catión controlador de la basicidad se emplea en una cantidad de por lo menos 0,2 equivalentes de catión controlador de la basicidad por átomo-gramo de halógeno total presente en el medio de reacción en fase líquida.
15. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de catión controlador de la basicidad empleado está comprendida entre 0,2 equivalentes por átomo-gramo de halógeno total y 3 equivalentes de catión controlador de la basicidad por átomo-gramo de halógeno total, aproximadamente.
20. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de catión controlador de la basicidad empleado está comprendida entre 0,5 equivalentes por átomo-gramo de halógeno total y 1,5 equivalentes de catión controlador de la basicidad por átomo-gramo de halógeno total, aproximadamente.
25. 13.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la olefina se elige entre etileno y propileno; el ácido carboxílico es ácido acético; la temperatura de reacción es superior a 155°C pero no superior a 240°C aproximadamente; la combinación catalítica es telurio empleado en una cantidad entre 0,4 y 3 % en peso del medio de reacción en fase líquida, más bromo empleado en una cantidad entre 5 y 20 gramos de bromo por átomo-gramo de telurio; y la cantidad de catión controlador de la basicidad empleado está comprendida entre
- 30.

ME



0,5 y 1,5 equivalentes de catión controlador de la basicidad por átomo-gramo de halógeno total dentro del medio de reacción en fase líquida.

5. 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la preparación continua de los ésteres glicólicos vicinales, en la cual los reactantes se introducen continuamente en la zona de oxidación y al menos se extrae continuamente una porción del medio de reacción en fase líquida, siendo procesada la porción extraída del medio de reacción para recuperar el producto éster de ácido carboxílico, reactantes sin convertir y subproductos halogenados y en la cual los reactantes sin convertir recuperados son reciclados a la zona de oxidación, se reduce al mínimo las pérdidas de selectividad a la vez que se maximiza la velocidad de formación del producto éster de ácido carboxílico, mediante reciclo de por lo menos una porción predominante de los subproductos halogenados a la zona de oxidación, para proporcionar una porción sustancial del componente halógeno del sistema catalítico.

20. 15.- Procedimiento para preparar ésteres glicólicos vicinales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 50 hojas escritas a máquina por una sola cara.

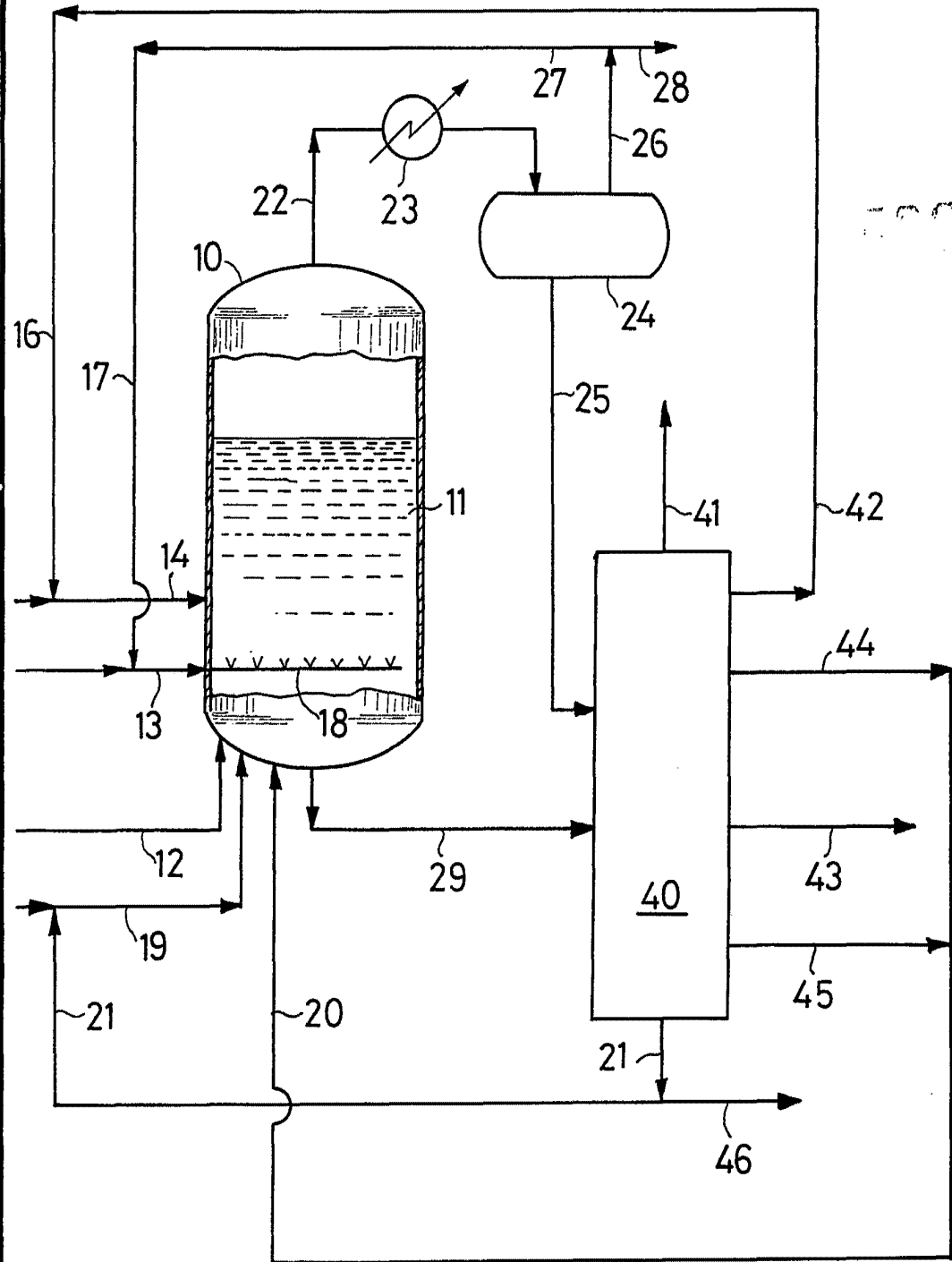
7 de FEB. 1974

25.

Madrid,  
HALCON INTERNATIONAL, INC.

L. GONZALEZ RUIZ Y CRUZ  
Dep. Firmado: L. Gual Fernández

417707



ESCALA VARIABLE

ESCALA VARIABLE.

DR. GONZALEZ ACOSTA Y ASOCIADOS  
S de RL Firmados L. Gueza F. Andueza