



A1 417954 760316 C 07C 029/420

PATENTE DE INVENCION

Ref. O.Z. 29 343.

417954 Int. Cl. C 07C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE BUTINDIOL.

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

El butin-2-diol-1,4("butindiol") se puede obtener por reacción de acetileno y formaldehído, - en un disolvente, con una acetilida de metal pesado como catalizador. La reacción de acetileno con un - aldehído, bajo mantenimiento del triple enlace, co-

417954

-2-



nocida como "etilación de Reppe" se efectúa generalmente -
en solución acuosa y bajo presión. Tales procedimientos efec-
tuados sin presión (véase por ejemplo, Z. Chem. Ind. (rusa)
885 a 887 (1968) se consideran como menos ventajosos.

5 Asimismo, se conoce también desde hace tiempo (por
ejemplo, por las patentes US 2.487.006 a 2.487.009) que la -
reacción se desarrolla también sin presión con velocidad a-
provechable si, por ejemplo, en lugar de formaldehído acuoso
se emplean suspensiones de paraformaldehído y se trabaja en
10 determinados disolventes orgánicos no acuosos. También la -
proposición, al trabajar en solución acuosa, de emplear cata-
lizadores dispersados en forma especialmente fina ó prepara-
dos de catalizador especialmente activos y con ello lograr -
una compensación para la velocidad de reacción mas reducida
15 con presión de acetileno mas baja, es conocida por la publi-
cación de la solicitud de patente alemana DAS 1.804.696.

Desde el punto de vista de la productividad, la -
realización de la reacción bajo menor aportación de acetile-
no debiera aportar ventajas:

20 Como es sabido, la velocidad de reacción es infe-
rior que cuando hay alta oferta de acetileno, pero al mismo
se forma menos ó ningún alcohol propargílico - el producto
de reacción de medio lado de acetileno y formaldehído.

Desventajoso es, sin embargo, hasta ahora en el -
25 procedimiento sin presión bajo empleo de disolventes no-acuo-
sos que - por lo que se sabe - se ha de partir de paraformal-
dehído relativamente antieconómico y que se ha de trabajar
en un buen disolvente para el acetileno. Según se sabe, aquí
los alcoholes son inadecuados como disolventes, hasta el mis-
30 mo butindiol se ha de retirar en lo posible constantemente -

417954

-3-



de la mezcla de reacción si no se quiere que la reacción cese (véase la patente US 2.487.006).

5 Sorprendentemente se ha descubierto ahora que el -
butindiol se puede obtener por reacción de formaldehído con
acetileno en presencia de un disolvente y acetilida de co-
bre (I) como catalizador, a temperatura mas elevada y, en ca
so dado, bajo presión esencialmente atmosférica con el resul
tado de un rendimiento específico alto de butindiol y eleva-
da velocidad de reacción si se emplea formaldehído en solu-
10 ción alcoholica esencialmente libre de agua y se escoge un -
alcohol cuyo punto de ebullición en la mezcla de reacción se
encuentre por encima de la temperatura de reacción (bajo las
condiciones de procedimiento en cada caso).

15 Con miras a una velocidad de reacción suficiente,
lo que se observa a una temperatura de, por ejemplo, 80 a -
150°C, se escoge como disolvente convenientemente un alcohol
alifático ó cicloalifático como mínimo con 3, especialmente
como mínimo 4 átomos de carbono. Por razones prácticas se em
pleará en general un alcohol que no contenga mas de 8 átomos
20 de carbono.

Se da preferencia a los alcoholes no arbitrariamen
te miscibles con agua tales como n-butanol, isobutanol, los
alcoholes amílicos, hexanoles, 2-etilhexanol, ciclohexanol.
Teniendo en consideración ciertos detalles ventajosos para -
25 la técnica del procedimiento, que aún se han de tratar, es -
conveniente que el alcohol seleccionado forme un azeotropo -
con agua en presencia de formaldehído.

Teniendo en consideración las observaciones en la
reacción sin presión de paraformaldehído y acetileno resulta
30 inesperado el logro de un procedimiento en el que se emplee

417954

-4-



5 alcohol como disolvente. En especial resulta sorprendente la formación de butindiol, ya que Lyubomilow y colaboradores en J. Vses. Chim. D.J. Mendeleev 13, 110 a 112 (1968) describen que en la reacción de formaldehído con acetileno, en acetilida de cobre, en presencia de metanol, se forma el butindiol-dimetiléter.

10 Bajo "esencialmente libre de agua" en el sentido - de la invención, se entiende un contenido lo mas reducido posible, por ejemplo, no superior a un 1 a 5 %, especialmente no superior a un 3 % aproximadamente de agua. Sin embargo no son necesarias medidas especialmente drásticas para la exclusión de humedad. Bajo "esencialmente presión atmosférica", - en el sentido de la invención, se deberán entender condiciones en la zona de la presión atmosférica normal, ó bien aquellas presiones que soportan los aparatos que están previstos para reacciones sin presión.

15 La presión se puede escoger, por ejemplo, en la zona de depresión moderada (por ejemplo, 0,5 bar) hasta sobrepresión moderada (por ejemplo, 2 a 3 bar). Naturalmente la - mayor presión no es desventajosa para el logro de la reacción; tan solo que no es necesaria, no debiéndose por lo tanto considerar el modo de trabajo sin presión como característica esencial de la invención.

20 En principio se logra realizar el procedimiento de la invención añadiendo simplemente acetileno y formaldehído seco gaseoso en un recipiente de reacción en el que se encuentran un aldehído según la presente invención y acetilida de cobre (I).

25 La invención se aprovecha ventajosamente por la posibilidad (véase la publicación de solicitud de patente ale-
30

417954

-5-



5 mana 1.928.633 ó la patente US 2.848.500 así como la patente
británica 737.023) de obtener soluciones de formaldehído al-
cohólicas esencialmente libres de agua a partir de solución
de formaldehído acuoso, usual en el mercado, debido a que la
10 solución acuosa de formaldehído se agrega al alcohol y se se-
para por destilación un azeotropo de agua/alcohol hasta que
queda la solución alcohólica de formaldehído deseada. Cuando
se emplea un alcohol solo parcialmente miscible con agua -
tal como isobutanol - se puede realizar este procedimiento -
15 con unas cantidades de alcohol relativamente reducidas, ya -
que el alcohol separado por destilación con el agua se retor-
na después de la condensación, y se puede volver a destilar.
De esta manera se retira con una cantidad de alcohol previa-
mente dada poco a poco toda el agua ("eliminación del circui-
to").

Las soluciones alcohólicas de formaldehído que se
obtuvieron de la manera descrita, no contienen el formaldehí-
do - similar al agua - en forma monómera ó bien insolvatiza-
da. Mas bien parece estar presente una forma de oximetilenos
20 oligómeros ligada semiacetalmente al disolvente; el parafor-
maldehído, por el contrario, prácticamente no se disuelve en
alcoholes.

Resumiendo, se puede decir que las soluciones alco-
hólicas de formaldehído a emplear según la presente inven-
25 ción se pueden obtener por introducción de formaldehído ga-
seoso en el alcohol, pero sin embargo se dará por lo general
preferencia al procedimiento antes descrito.

Es posible, pero en general no es necesario, efec-
tuar el procedimiento de la invención en presencia de un di-
30 solvente adicional. Disolventes adecuados son, por ejemplo,

417954



-6-

5 hidrocaburos alifáticos ó aromáticos, éteres, acetales, ésteres, amidas de ácido y cetonas. Son especialmente adecuados, por ejemplo, tolueno, xileno, dibutilacetal de formaldehido, diisobutilacetal de formaldehido, los acetales cíclicos de dioles, tales como, por ejemplo, butandiol-(1,4) con formaldehido ó acetaldehido, además, trioxano, acetato de butilo, acetato de isobutilo, carbonato dietílico, N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, óxido hexametilénico y acetilacetona, ciclohexanona, dietilenglicol-dietiléter, diacetato de etilideno y otros ya mencionados en las patentes US arriba citadas.

15 Cuando están presentes disolventes, que tiene buena capacidad de disolución para el acetileno, tal como, por ejemplo, diisobutilacetato de formaldehido, entonces se puede obtener, además de butindiol, también el producto de reacción unilateral del formaldehido con acetileno, el alcohol propargílico. Si existe necesidad de este producto secundario se puede emplear el procedimiento de la invención con una cierta modificación. El alcohol propargílico se utiliza, por ejemplo, como aditivo a los baños de galvanización.

20 En disolventes con reducida capacidad de disolución para el acetileno, tal como xileno (ó cuando además del alcohol no hay ningún disolvente adicional) por el contrario por lo general prácticamente no se encuentra ningún alcohol propargílico.

25 La proporción cuantitativa entre formaldehido y alcohol, ó bien disolvente, puede oscilar entre amplios márgenes. Así se pueden emplear igual de bien, por ejemplo, soluciones de formaldehido al 50 % como soluciones muy diluidas que, por ejemplo, por 100 partes de disolvente solo contie-

30

417954

-7-



nen 5 partes de formaldehído. Según es de esperar se dará -
preferencia a soluciones lo mas concentradas posibles, ya -
que permiten mayores velocidades de reacci3n.

5 Naturalmente la reacci3n se puede efectuar por eta
pas 3 en forma conti3nua, lo que tambi3n tiene aplicaci3n pa-
ra la obtenci3n de las soluciones de formaldehído alcoh3li-
cas necesarias. La reacci3n qu3mica se efectua, como ya se -
ha mencionado, por lo general a una temperatura entre 80 y -
150°C; son especialmente preferentes por lo general las tem-
10 peraturas entre 90 y 130°C.

Aquí se pueden emplear catalizadores dispuestos fi-
jamente y aplicados, por ejemplo, sobre soportes 3 suspendi-
dos en la soluci3n, seg3n la construcci3n t3cnica de la ins-
talaci3n para el procedimiento. Estas relaciones se pueden -
15 dar como conocidas; por ejemplo, se pueden emplear recipien-
tes de agitaci3n, cascadas de recipientes con agitadores 3 -
reactores de tubo, estos 3ltimos ante todo en conjunci3n con
catalizadores dispuestos fijamente.

El empleo de catalizadores dispuestos fijamente, -
20 que frecuentemente vale como ventajoso, es seg3n la presente
invenci3n solamente posible seg3n la presente invenci3n debi-
do a que, como ya se ha mencionado, se emplean soluciones de
formaldehído y no suspensiones de paraformaldehído. Un ejem-
plo que emplea el modo de trabajo descrito en la publicaci3n
25 de la solicitud de patente alemana 2.040.501 se indica mas -
abajo.

La obtenci3n de los catalizadores de acetilida de
cobre adecuados en cada caso es en general conocida. Como -
con respecto a tales catalizadores usuales no existe limita-
30 ci3n alguna para la presente invenci3n, se puede por lo tan-

417954

-8-



to hacer referencia al actual estado de la técnica.

5 En todos los casos se debiera evitar simplemente -
mediante medidas adecuadas, que el formaldehído gaseoso sea
extraído de los recipientes junto con el flujo de los produc-
tos, ya que se podrían presentar atascos cuando el formalde-
hído, al ponerse en contacto con las partes frías de los apa-
ratos, se precipite en forma polímera. Esto se puede lograr
no alimentando mas formaldehído que el que reacciona total-
mente en la reacción. Como la reacción se desarrolla muy rá-
pidamente esto es, sin embargo, muy fácilmente posible.

10 El procedimiento de la invención ofrece, como ya -
se ha mencionado, varias ventajas. Es de destacar la pureza
del producto del procedimiento y el rendimiento por volumen-
tiempo que ya alcanza 1,5 kg. por litro de volumen de reac-
ción y día.

15 Si bien cuantificable con menos facilidad, se ob-
serva sin embargo con claridad que también los productos se-
cundarios resinosos se forman en cantidades menores a las -
usuales.

20 Si se emplea un disolvente que disuelve el butin-
diol sólo parcialmente (por ejemplo, isobutanol, butanol es-
pecialmente en presencia de disolventes adicionales tales co-
mo xileno) se puede obtener, después de enfriar la mezcla de
reacción butindiol sólido, bien cristalizado. Frecuentemente
25 es favorable hidrogenar el producto del procedimiento obteni-
do en solución sin separar el butandiol.

Procedimiento para la obtención de solución alcohólica de -
formaldehído.

30 En un recipiente de destilación de 260 litros de -

417954

-9-



capacidad, con columna de destilación conectada a continuación, de unos 10 m. de altura, con condensadores y dispositivos para la medición del reflujo y salida, se introducen 134 kg. de formaldehído acuoso al 37 % y 85 kg. de isobutanol. -
5 La mezcla se calienta hasta hervir y se ajusta un caudal de reflujo de unos 50 l/h.

La temperatura en la cabeza de la columna asciende a 89 - 90°C y se condensa azeotrópicamente un isobutanol-H₂O que contiene un 33 % en volumen aproximadamente de agua. El
10 condensado fluye al divisor de reciclado y la mayor parte - del agua no soluble en isobutanol (solubilidad unos 15 g. de agua en 100 g. de isobutanol a 30°C) se separa en un cristal de inspección como una capa inferior, De esta capa inferior se extraen unos 10 litros de agua por hora. El agua saliente
15 contiene menos de un 0,1 % de formaldehído y aproximadamente un 10 % de isobutanol disuelto.

Después de salir 88 kg. de la capa acuosa (conteni- do en agua, unos 80 kg.) aumenta lentamente la temperatura - en la cabeza de la columna y el agua que sale se recoge por
20 separado, ya que ahora el contenido en formaldehído aumenta según disminuye el contenido de agua en el reciclado rápidamente a valores de un 10 a 15 %. La destilación se interrumpe cuando la temperatura en la cabeza de la columna sobrepasa los 103°C y al mismo tiempo en el cristal de inspección -
25 del divisor de reflujo ya no se realiza ninguna separación - de agua.

Las indicaciones de cantidades mostradas a continuación en partes y porcentos se refieren, siempre que no - se indique otra cosa, al peso. Las partes en volumen se rela-
30 cionan con las partes como el litro con el kilómetro.

417954

-10-



Obtención de un catalizador de carbón activo/acetilida de -
cobre.

5 67 partes de sulfato de cobre hidratado cristalino se disuelven en 1500 partes de agua y, bajo agitación, se mezclan en un matraz, provisto de agitador, consecutivamente, con 125 partes de carbón activo (® Carboraffin), 275 partes de amoníaco al 20 % y 204 partes de hidrocloruro de hidroxilamina. A 20 - 30°C, se introduce en esta mezcla, durante 10 horas, acetileno. La suspensión se separa por succión, el residuo se lava con agua hasta estar libre de cloro y a continuación se deshidrata por lavado con metanol y n-butanol. Se obtiene una pasta húmeda de alcohol de acetilida de cobre - que tiene un contenido en cobre de 12 partes.

15

EJEMPLO 1.

En un matraz provisto de agitador, de 4000 partes en volumen de capacidad, se suspende el contacto de acetilida de cobre arriba descrito en 400 partes de n-butanol y conduciendo a través acetileno seco se calienta a 110°C. En el transcurso de 8 horas, se introducen 1224 partes de una solución al 18 % de formaldehído en n-butanol (contenido en agua, inferior a 0,1 %) continuando la introducción de acetileno.

20

Una hora después de terminar la alimentación el contenido en formaldehído de la mezcla de reacción asciende a un 1,5 %. Después de otras 3 horas, ha bajado el contenido en formaldehído a un 0,2 % y después de 5 horas, después de terminada la alimentación ha bajado a cero.

25

La mezcla de reacción se filtra y el catalizador de cobre se lava a fondo con n-butanol. Después de separar el butanol por destilación, se obtienen 296 partes de butin-

30



diol puro, p. eb. 105 a 107°. El rendimiento asciende a un -
94 % de la teoría. No se halló alcohol propargílico.

EJEMPLO 2.

5 150 kg. de formaldehído acuoso al 30 %, 100 kg. de
dimetilformamida y 32 kg. de isobutanol se calientan a 100 -
Torr hasta hervir, en un recipiente de destilación con columna
dispuesta a continuación y bajo buen reciclado se enfría en
un condensador la mezcla azeotrópica que se forma en la cabe
10 za de la columna. Se forman dos capas. La capa acuosa infe-
rior se extrae, la capa superior isobutanólica-acuosa sirve
como reciclado a la columna.

15 Tan pronto como se hayan separado 105 kg. de agua
que está prácticamente libre de formaldehído, ya no se forma
azeotrópicamente ninguna capa de agua mas y el vacío se mejo
ra a 15 mm. Se separan así por destilación aún unos 25 kg. -
de destilado, bajo ligero reflujo por debajo de 50°C. El des
tilado contiene unos 5 kg. de formaldehído y unos 20 kg. de
isobutanol.

20 El residuo que queda de 140 kg., contiene en dime-
tilformamida aún unos 4 kg. de isobutano, y 40 kg. de formal
dehído. El contenido en agua en esta mezcla asciende a un -
0,3 % aproximadamente.

25 Una suspensión de 5,0 kg. del catalizador, lavado
con dimetilformamida, en 50 kg. de dimetilformamida se pre-
senta en una caldera dotada de agitador y se satura con ace-
tileno. Conduciendo continuamente acetileno a través se ca-
lienta el contenido de la caldera a 105°C y en el transcurso
de 10 horas se introduce la mezcla antes descrita de 40 kg.
30 de formaldehído, 4 kg. de isobutanol y 96 kg. de dimetilfor-

417954

-12-



mamida. Terminada la adición se mantiene aún durante 5 horas la temperatura de reacción en 105°C y se sigue con la introducción de acetileno.

5 El contenido en formaldehído en la mezcla de reacción terminada de reacción es inferior a un 1 %. En la destilación quedan 46,5 kg. de butindiol puro y en la dimetilformamida sobredestilada se encuentran 7,4 kg. de alcohol propargílico.

10 EJEMPLO 3.

15 150 kg. de formaldehído al 30 % se deshidratan según las instrucciones del ejemplo 2 de la publicación de solicitud de patente alemana DOS 1.928.633 con 40 kg. de butanol. Después de haber retirado toda el agua se introducen en la caldera 100 kg. de n-butilacetato y en vacío a 65 Torr se separan por destilación aún unos 12 kg. de mezcla azeotrópica de butanol y acetato de butilo.

20 El residuo de la destilación contiene 44 kg. de formaldehído en unos 25 kg. de butanol y 95 kg. de n-butilacetato. El contenido en agua de la mezcla asciende a un 0,06 %. 5 kg. del contacto de acetilida de cobre ya empleado en el ejemplo 2 se presentan después de lavar con acetato de butilo junto con 45 kg. de acetato de butilo en una caldera provista de agitador y, conduciendo a través acetileno, la mezcla se calienta a 110°C. En el transcurso de 8 horas se introduce en la caldera el residuo de destilación que contiene el formaldehído antes descrito. Una hora después de terminada la alimentación asciende el contenido en formaldehído a menos de un 0,5 %. La destilación da 57 kg. de butindiol puro y sólo 0,7 kg. de alcohol propargílico. Si en lugar de -

25

30

417954

-13-



acetato de n-butilo se emplea como disolvente diisobutilacetato de formaldehído, se obtiene un resultado similar.

EJEMPLO 4.

5 1500 partes de formaldehído acuoso (al 30 %) se -
deshidratan según DOS 1.928.633 con 600 partes de isobutanol.
Después de extraer del circuito 1050 partes de agua se agre-
gan 870 partes de xileno en el recipiente de destilación y -
se destila a 50 Torr hasta que en el destilado ya no se pre-
10 sente ninguna separación de agua. Se obtiene un residuo de -
destilación de 430 partes de formaldehído en unas 400 partes
de isobutanol y 830 partes de xileno que también en frío se
mantiene claramente disuelto y que muestra un contenido en -
agua de un 0,16 %.

15 50 partes del catalizador de acetilida de cobre an-
tes mencionado, que previamente se había lavado con xileno,
se presentan junto con 440 partes de xileno en un matraz pro-
visto de agitador y conduciendo continuamente acetileno a -
través se calienta a 110°C.

20 En el transcurso de 6 horas se introduce una solu-
ción de 430 partes de formaldehído en 400 partes de isobuta-
nol y 830 partes de xileno. 1/2 hora después de terminar la
alimentación se mide un índice de carbonilo de 18, lo que co-
rresponde a un contenido de aproximadamente un 1 % de formal-
25 dehído en la solución. Después de 1 1/2 horas ha bajado el -
contenido en formaldehído a menos de un 0,1 %.

30 La solución amarillo claro se libera del contacto
por filtración. Después de enfriar cristaliza el butindiol.
Los bonitos cristales casi incoloros se separan por succión.
Las lejías madre se destilan y se obtienen en total 575 par-

417954

-14-



tes de butindiol puro. En este caso no se puede demostrar -
ningún alcohol propargílico en la mezcla de reacción.

EJEMPLO 5.

5 1000 partes de formaldehido acuoso al 40 % se des-
hidratan con 1500 partes de n-butanol y el residuo de la des-
tilación se mezcla con 840 partes de xileno. Se obtiene una
solución de 390 partes de formaldehido, 830 partes de xileno
y 1420 partes de n-butanol, que tiene un contenido en agua -
10 de un 1,1 %.

De la masa de contacto varias veces utilizada del
ejemplo 2 se presentan 50 partes con 400 partes de xileno en
el matraz provisto de agitador y la mezcla se calienta a 110°
C bajo introducción de acetileno. En el transcurso de 14 ho-
15 ras se introducen en el matraz de agitación el residuo de -
destilación de 390 partes de formaldehido, 830 partes de xi-
leno y 1420 partes de n-butanol. Al final de la alimentación
asciende el índice carbonilo a 73,5 (contenido en formaldehi-
do de la mezcla un 3,9 % aproximadamente).

20 3 horas después de terminada la adición asciende -
el índice carbonilo a 49, 7 horas después a 30 y 16 horas -
después sóloamente a 10. Al destilar la mezcla de reacción se
obtienen 490 partes de butindiol puro.

EJEMPLO 6.

25 2 tubos de vidrio (1,2) con envolvente calefactor
y un diámetro de 4,5cm. y una longitud de unos 30 cm. se lle-
nan con catalizador de soporte moldeado en forma de trozos -
de 3 mm. de diámetro y 3 a 7 mm. de longitud, cuyo análisis
30 dió un contenido de 85 % en peso de gel de sílice, 12 % en -

417954



peso de CuO y 3 % en peso de bismuto.

Como muestra la figura 1 se unen los dos tubos de vidrio para la reacción de tal manera con un recipiente de alimentación (3) para formaldehído en n-butanol, un recipiente de salida (4) y una tubería de acetileno (5) donde existe una presión de 0,2 a 0,3 atmósferas. Del recipiente de alimentación se llenan los tubos de vidrio con una solución anhidro al 36,2 % de formaldehído en n-butanol y conduciendo acetileno a través se ajusta primeramente, a través del termostato (6), la temperatura del envolvente calefactor a 70°C . Cada tres horas se aumenta la temperatura en 5°C hasta alcanzar 105°C . Después se comienza con la alimentación continua de 100 cc. por hora. Mediante adición de reducidas cantidades de trietilamina (unos 20 a 30 cm^3 por 10 l. de solución de alimentación) se cuida de que la solución de salida reaccione casi neutra ó sólo muy débilmente ácida.

Después de unas 24 horas se toma una muestra del primer tubo de vidrio, que muestra un contenido en formaldehído de un 13,2 %. Detrás del segundo tubo de vidrio muestra el producto de salida un contenido en formaldehído de un 5,7 %.

Al enfriar se precipita una parte del butindiol formado en forma de cristales de esta solución. Los dos tubos de vidrio tienen un volumen de contacto de 450 cc. cada uno. Por hora se forman, como muestra la destilación de los productos de salida, de 28,5 g. de formaldehído reaccionado 37 g. de butindiol.

El rendimiento por volumen-tiempo asciende por lo tanto aproximadamente a 2 kg. de butindiol por litro y día. Si en las primeras horas después de comenzar la reacción no

417954

-16-



5 se neutraliza el ácido fórmico que se forma, se obtiene al -
destilar los productos obtenidos un producto que no cristali
za totalmente. Una destilación fraccionada de este producto
a 10 Torr suministra, después de un producto previo de butin
diol, una fracción unitaria del punto de ebullición 140 a -
141°C que a temperatura ambiente es líquida y que, como de-
muestran los análisis, representa el acetal mixto de 1 mol -
de formaldehído, 1 mol de butindiol y 1 mol de n-butanol. Se
gún el índice de ácido y la temperatura de reacción puede as
10 cender este acetal a mas del 50 % de todo el butindiol forma
do.

EJEMPLO 7.

15 Para la reacción de la solución alcohólica de for-
maldehído con acetileno en catalizadores soporte de acetili-
da de cobre se emplea un aparato según la figura 2. Un tubo
de vidrio (7) de 2 m. de longitud y 45 mm. de diámetro se -
llena con el catalizador de soporte mencionado en el ejemplo
6 y se conecta a través de un matraz de tres cuellos (8) de
20 vidrio con una bomba de impulsión (9), un caudalómetro (10)
y un refrigerador de circulación (11). A través de un cauda-
lómetro (12) se ha conectado una bubería de acetileno (A) -
con una presión previa de 3 atmósferas a través de una bomba
de alimentación (13), un recipiente de alimentación (14) y,
25 para enfriar y medir el gas de salida, los refrigerantes (15)
y el reloj de gas (16).

30 Primeramente se llena este aparato desde el reci-
piente de alimentación (14) tanto con una solución anhídrido -
al 42,5 % de formaldehído en isobutanol de manera que con -
una circulación de unos 80 litros por hora el matraz de tres

417954

-17-



cuellos (8), que sirve como separador, esté constantemente -
lleno hasta aproximadamente un tercio.

5 Introduciendo simultáneamente unos 70 litros de -
acetileno por hora se calienta el refrigerador de circula-
ción, a través de un termostato, de manera que los termóme-
tros (17) y (18) indiquen una temperatura de 80°C. Cada 3 ho-
ras se aumenta esta temperatura en 5°C hasta que los dos ter-
mómetros (17) y (18) indiquen 105°C. Durante este tiempo se
10 dosifica desde el recipiente de alimentación (14) una solu-
ción de formaldehído conteniendo trietilamina en isobutanol,
de manera que el ácido fórmico que se forma en la reducción
del óxido de cobre sea constantemente neutralizado.

15 Después de algunas horas ha bajado el contenido en
formaldehído de la solución en circulación a un 3 % y se co-
mienza con el bombeado de mas solución al 42,5 % de formalde-
hído que se mantiene casi neutro mediante reducidas cantida-
des de trietilamina. La temperatura de calentamiento del ter-
mostato se gradua de manera que los termómetros (17) y (18)
indiquen siempre unos 105°C.

20 Muestras de este producto de salida indican que -
con un caudal de alimentación de 500 cc. (475 g.) un conteni-
do en formaldehído de 14,9 %, La salida asciende a unos 560
cc. (535 g.) por hora.

25 En la columna que contiene 2,9 l. de catalizador
se hacen reaccionar, según análisis, por hora 122 g. de for-
maldehído a 160 g. de butindiol.

30 El rendimiento por volumen-tiempo asciende por lo
tanto, a una temperatura de reacción de 105°C, a 1,32 kg. de
butindiol por litro y día. El aumento de la temperatura con-
duce a un mayor aumento del rendimiento por volumen-tiempo.

417954

-18-



N O T A

5 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 Alemania, con fecha 17 de agosto de 1972, bajo el número P 22 40 401.9, 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 OBTENCION DE BUTINDIOL; caracterizándose se por lo siguiente:

15 1ª.- Procedimiento para la obtención de butindiol, por reacción de formaldehído con acetileno, en presencia de un disolvente y acetilida de cobre (I) como catalizador, a temperatura elevada y, en caso dado, bajo presión esencialmente atmosférica, caracterizado porque se emplea formaldehído en solución alcohólica esencialmente libre de agua y como disolvente se selecciona un alcohol cuyo punto de ebullición en la mezcla de reacción se encuentre por encima de la temperatura de reacción.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea formaldehído en solución alcohólica que se obtuvo por deshidratación azeotrópica de una solución acuosa de formaldehído con un alcohol incompletamente miscible con agua.

30 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja en presencia de un disolvente



adicional orgánico, no alcohólico, que sea poco soluble en el acetileno.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja en presencia de un disolvente orgánico, no alcohólico, en el que el acetileno se disuelva bien y como producto secundario de la obtención de butindiol se obtiene alcohol propargílico.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja a una temperatura entre 90 y 150°C.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja a una presión entre 0,5 y 3 bar.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un alcohol alifático ó cicloalifático con 3 a 8 átomos de carbono.

8ª.- Procedimiento para la obtención de butindiol, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de 19 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

21 DIC. 1973

Madrid

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

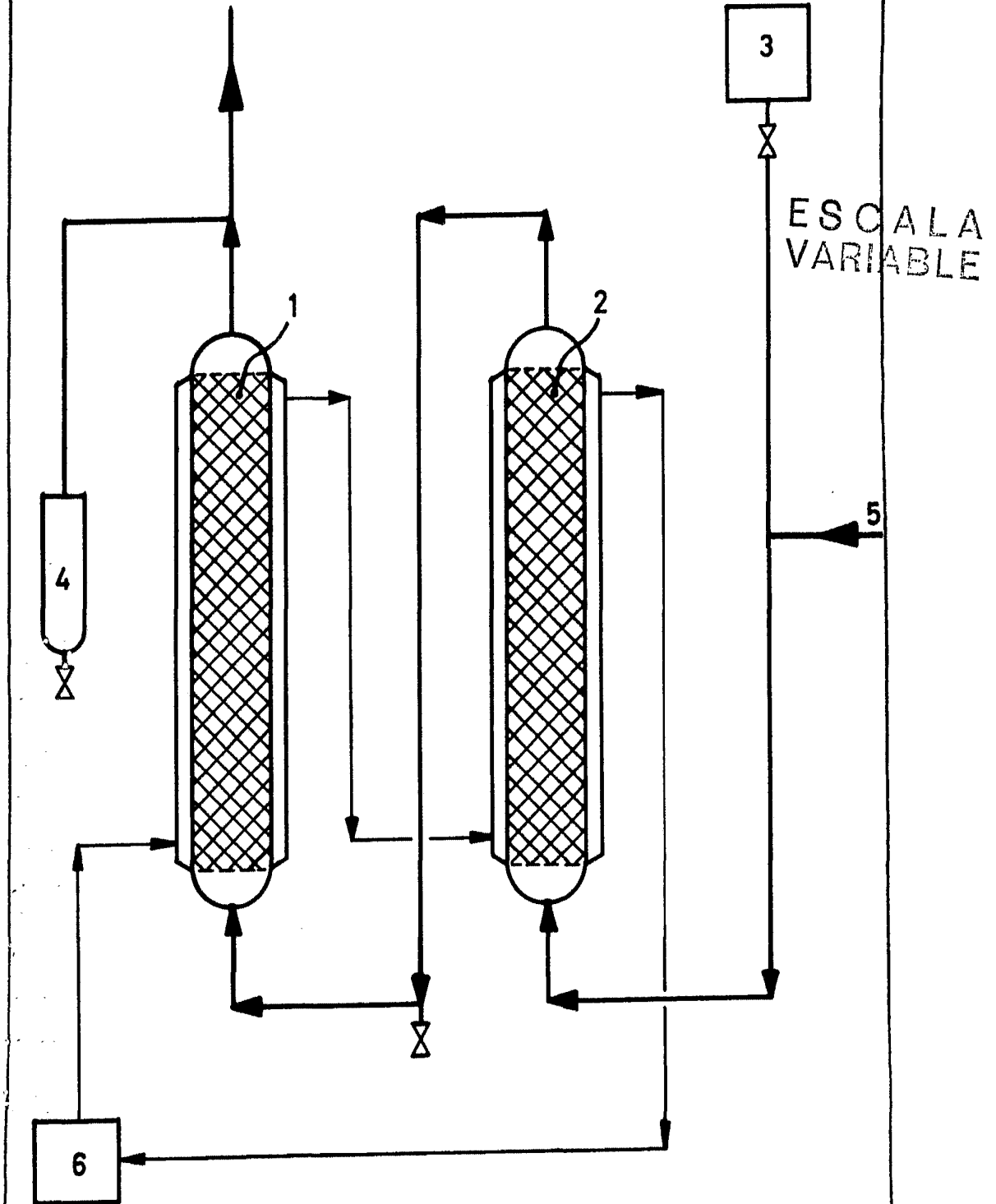
p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández

C/

417954



Fig.1



Madrid 21 DIC. 1973

I. GOMEZ ACEDO Y MOJER

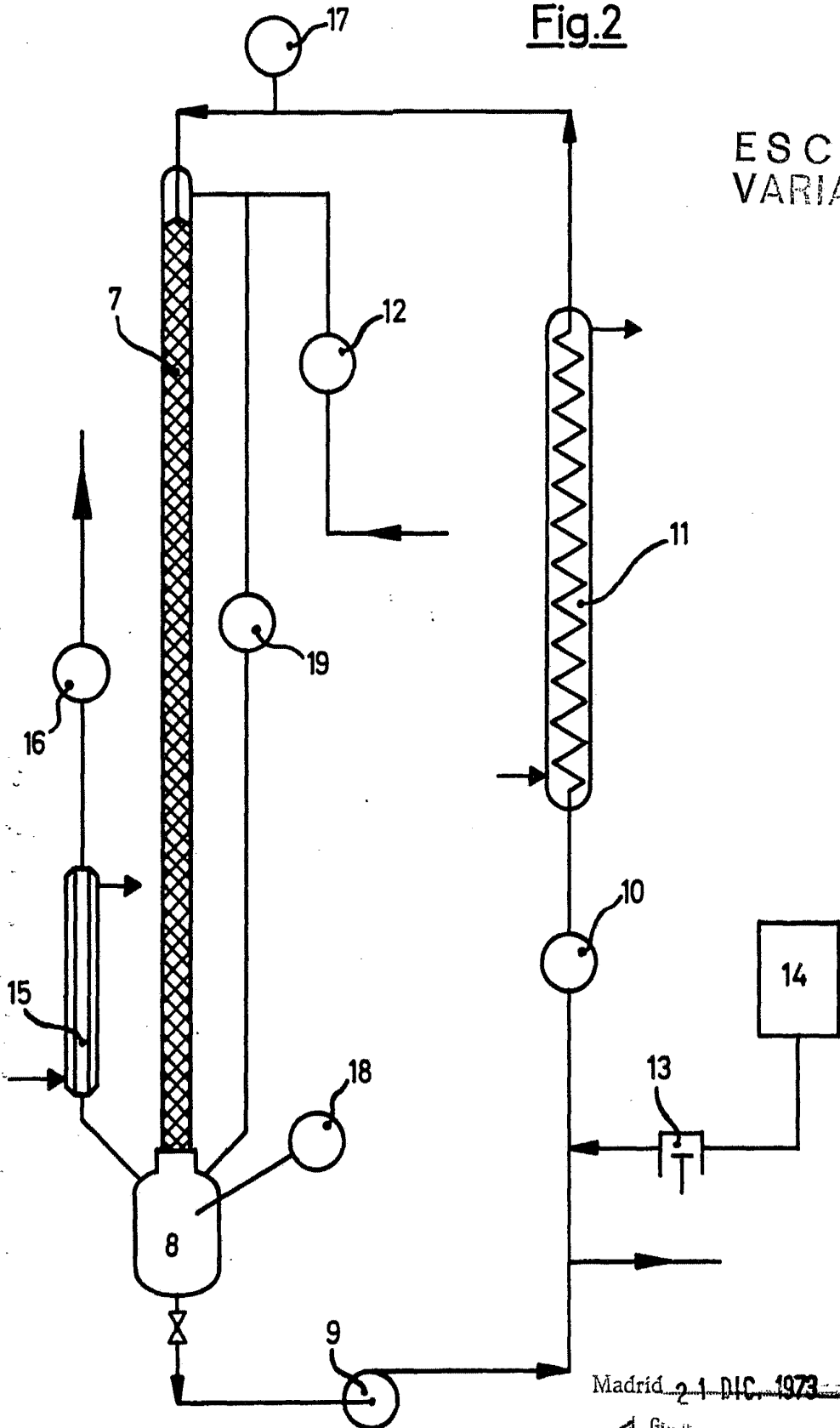
P. P. Firmado: L. Gaeita Fernández

417954



Fig.2

ESCALA VARIABLE



Madrid 21 DIC. 1973

A. GUILLE... INGENIERO
P. p. Firmado: L. Gastón Fernández

29343