

Int. Cl.: e07c

PATENTE DE INVENCION
Le A 15 808-I-Sp.

BOLETA
23 FEB. 1977
Memoria Descriptiva
sobre

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION SIMULTANEA DE BUTANDIOL-1,4,
BUTANDIOL-1,2 Y 2-METILPROPANDIOL-1,3.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, re-
sidente en Leverkusen-Bayerwerk, República Fe-
deral Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimien-
to para la obtención simultánea de butandiol-1,4, butandiol-
1,2 y 2-metilpropandiol-1,3 a partir de propileno, oxígeno,
o monóxido de carbono e hidrógeno.

5

Los butandioles son disolventes y productos inter-

medios industrialmente utilizados para la obtención de poliuretanos, resinas epóxido, poliésteres, poliamidas y plastificantes. Se conoce la obtención de butandioles mediante distintos procedimientos.

5 El butandiol 1,4 se puede obtener por hidrogenación de butin-2-diol-1,4 (patente US 2.319.709).

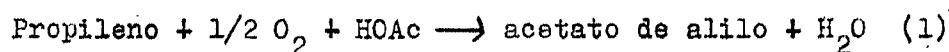
El butandiol-1,2 se puede obtener por reacción de buteno-1 con una solución de óxido de tungsteno VI en peróxido de hidrógeno y ácido acético (Mugdan, Young, J. Chem. Soc., (London), 10 páginas 2994, 2996, 3000 (1949)). El 2-metilpropandiol-1,3 se puede obtener por hidrogenación de metilmalonato de dietilo (Adkins, Billica, J. Am. Chem. Soc. 70, página 3121 (1948)).

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la 15 obtención simultánea de butandiol-1,4, butandiol-1,2 y 2-metilpropandiol-1,3 que se caracteriza porque, en una primera etapa, se hace reaccionar propileno, oxígeno y ácido acético en presencia de un catalizador, que contenga paladio, a acetato de alilo y agua, el acetato de alilo se transforma, en una 20 segunda etapa, catalíticamente, con óxido de carbono e hidrógeno, en una mezcla de 4-acetoxibutanol-1, 2-acetoxibutanol-1 y 3-acetoxi-2-metilpropanol-1, ésta se hace reaccionar, en una tercera etapa, con metanol, catalíticamente a butandiol-1,4, butandiol-1,2 y 2-metilpropandiol-1,3 y acetato de metilo, 25 el acetato de metilo se hace reaccionar, en una cuarta etapa, con agua de la primera etapa, en presencia de un intercambiador de cationes ácido, a metanol y ácido acético y el metanol se recicla a la tercera etapa y el ácido acético a la primera etapa.

30 A continuación, se ha de entender bajo la denomina-

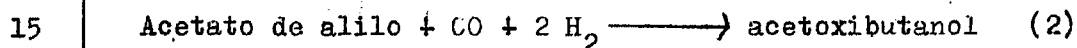
ción acetoxibutiroaldehído una mezcla de 4-acetoxibutiroaldehído, 2-acetoxibutiroaldehído y 3-acetoxi-2-metilpropionaldehído, bajo la denominación acetoxibutanol una mezcla de 4-acetoxibutanol-1, 2-acetoxibutanol-1 y 3-acetoxi-2-metilpropanol-1, y bajo la denominación butandiol una mezcla de butandiol-1,4, butandiol-1,2 y 2-metilpropandiol-1,3.

La primera etapa del procedimiento se puede explicar mediante la ecuación (1):

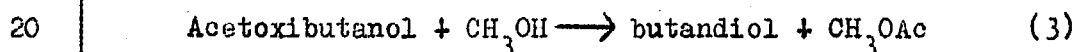


En la segunda etapa se transforma el acetato de alilo con óxido de carbono e hidrógeno, catalíticamente, en acetoxibutanol.

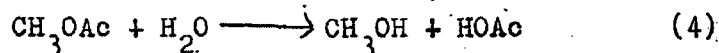
La reacción en la segunda etapa se puede explicar mediante la siguiente ecuación de reacción (2):



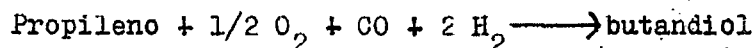
En la tercera etapa se hace reaccionar acetoxibutanol con metanol catalíticamente a butandiol y acetato de metilo. Esta reacción se puede explicar mediante la ecuación de reacción (3):



En la cuarta etapa se hace reaccionar el acetato de metilo, obtenido en la tercera etapa, con el agua de la primera etapa a metanol y ácido acético. Esta reacción se puede representar mediante la ecuación de reacción (4):



Después de reciclar el metanol a la tercera etapa y reciclar el ácido acético a la primera etapa se obtiene, para la reacción total del procedimiento conforme a las ecuaciones (1) a (4), la siguiente ecuación total:

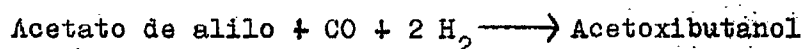
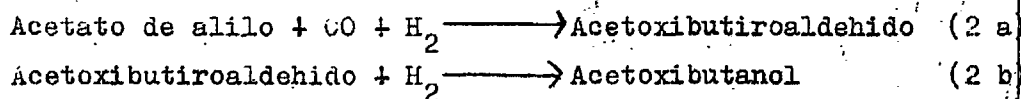


A través de la totalidad del procedimiento se obtienen, por reacción de propileno con oxígeno, óxido de carbono e hidrógeno, mezclas de butandiol-1,4, butandiol-1,2 y 2-metilpropandiol-1,3. La proporción de los tres butandioles isómeros se puede influenciar mediante la selección de las condiciones de trabajo en la segunda etapa de síntesis. De la mezcla de butandiol en bruto se pueden separar, destilativamente, los tres butandioles isómeros y obtener así en forma pura.

La primera etapa de síntesis se realiza conduciendo propileno, oxígeno, ácido acético y, en caso dado, agua en fase gaseosa, a 100°C a 250°C, a través de un catalizador que contenga paladio. Preferentemente se emplean catalizadores que contengan el paladio como metal o compuesto y acetato alcalino sobre un soporte, por ejemplo, ácido silícico. El catalizador puede contener, además, activadores, tales como, por ejemplo, compuestos de hierro. La reacción a acetato de alilo se puede efectuar bajo presión, por ejemplo, a 3-7 bar. Es posible reaccionar en un paso recto un 90 a 100% del ácido acético empleado. De la mezcla de reacción se puede obtener por enfriamiento, por ejemplo, por debajo de 50°C, una mezcla de reacción líquida compuesta esencialmente de acetato de ali

10, agua y ácido acético, además una fase gaseosa compuesta esencialmente de propileno, oxígeno y dióxido de carbono, que se puede retornar a la reacción. De la mezcla de reacción líquida se puede obtener, en forma conocida, por destilación, 5 el acetato de alilo puro, por ejemplo, con una pureza de un 99,9 %. La reacción a acetato de alilo se puede realizar bajo ausencia o en presencia de agua. La proporción agua:ácido acético en el gas de entrada puede ascender a 0 a 10 moles de agua por mol de ácido acético, por ejemplo, 1-2 ó 7-9 moles 10 de agua por mol de ácido acético. Se puede emplear un ácido acético que contenga 0 a 3 % en peso de agua. El agua contenida en el producto de reacción líquido se puede obtener en forma pura o en mezcla con ácido acético, por ejemplo, como mezcla de agua y ácido acético con un contenido de un 1 a 15 % en peso de ácido acético, por ejemplo, 8-12 % en peso de 15 ácido acético.

En la segunda etapa se hace reaccionar acetato de alilo con CO y H₂ catalíticamente a acetoxibutanol. Esta reacción se puede realizar en una o en dos etapas. Trabajando en 20 una sola etapa se hace reaccionar acetato de alilo con H₂ y CO en presencia de compuestos metalcarbonílicos a acetoxibutiroaldehído que se forma intermediariamente que, entonces, en presencia de compuestos metalcarbonílicos o sus productos de descomposición o conversión se hidrogena a acetoxibutanol. En 25 el método de dos etapas, el acetato de alilo se hace reaccionar primeramente con CO y H₂ en presencia de compuestos de metalcarbonilo a acetoxibutiroaldehído y, después de separar el catalizador, se hidrogena con un catalizador de hidrogenación con H₂ a acetoxibutanol. El método de dos etapas se explica 30 mediante las ecuaciones (2 a) y (2 b):



5 Por lo general, se trabaja tratando el acetato de alilo a temperaturas de 50°C a 250°C y una presión de 20 a 1000 bar, preferentemente 50 a 500 bar, en presencia de compuestos metalcarbonílicos con una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. Se transforma así el acetato de alilo en acetoxibutiroaldehido, pudiéndose desarrollar una ulterior
10 reacción del acetoxibutiroaldehido con hidrógeno al acetoxibutanol. Las condiciones de trabajo en la reacción de acetato de alilo con monóxido de carbono e hidrógeno pueden variar entre amplios límites. Se puede trabajar a una temperatura de 130 a 220°C. La presión se puede encontrar entre 20 y 1000,
15 preferentemente entre 50 y 500, con especial preferencia entre 100 y 300 bar. La proporción monóxido de carbono/hidrógeno puede variar en la zona entre 2:1 a 1:2. Tiempos de residencia adecuados son de 0,2 a 60 minutos. Es ventajoso cuidar de una buena mezcla entre la fase gaseosa y la fase líquida.
20 La reacción se puede realizar en presencia de disolventes, por ejemplo, benceno, tolueno o xileno. Es ventajoso emplear aquellos disolventes que en la elaboración destilativa se pueden recuperar fácilmente en forma pura, especialmente, por ejemplo, o-xileno, benceno, ciclohexano.

25 La reacción se realiza en presencia de metales formadores de carbonilo de los elementos de transición o de sus compuestos. Como elementos de transición sean mencionados: hierro, cobalto, níquel, cromo, molibdeno, tungsteno, renio, manganeso, rutenio, osmio, rodio, iridio, vanadio, titanio,
30 cobre, paladio, platino.

Los catalizadores se pueden preparar in situ introduciendo los elementos de transición en forma metálica o en forma de sus compuestos en el recinto de reacción, donde pueden reaccionar con la mezcla monóxido de carbono/hidrógeno a compuestos de metalcarbonilo. Como compuestos de los elementos de transición son adecuadas las más distintas sales orgánicas e inorgánicas de los metales, tales como los óxidos, hidróxidos, carbonatos, carboxilatos, acetilacetatos, naftenatos, oleatos, estearatos, además los compuestos carbonílicos, carbonilhidruros o compuestos complejos. Como compuestos individuales sean mencionados: carbonato de cobalto, óxido de cobalto, formiato de cobalto, acetato de cobalto, oleato de cobalto, acetilacetato de cobalto, naftenato de cobalto, acetilacetato de hierro, acetilacetato de manganeso, tricloruro de rodio, así como los complejos entre vanadio y tributilfosfito, rodio y trietilfosfito, cromo y trimetilarsina, cobalto y trifenilfosfina, paladio y o-metildifenilarsinita, además, carbonilos o bien carbonilhidruros, tales como $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$, $Mo(CO)_6$, $Cr(CO)_6$, $W(CO)_6$, $Re_2(CO)_{10}$, $Mn(CO)_{10}$, $Os(CO)_5$, $[Rh(CO)_3]_4$, $HCo(CO)_4$, $H_2Fe(CO)_4$, $HMn(CO)_5$, $HRe(CO)_5$, $HRh(CO)_4$.

La concentración de los catalizadores en la mezcla de reacción puede variar entre amplios límites. Puede ascender a 0,002 a 10 % en peso, por ejemplo, 0,1 a 1 % en peso, referido a la fase líquida en el reactor.

La reacción de acetato de alilo con CO/H_2 en acetoxibutiroaldehído se puede realizar en forma discontinua o continua.

Para lograr altos rendimientos en volumen-tiempo es ventajoso hacer reaccionar el catalizador en una etapa in-

dependiente por reacción de un compuesto de cobalto, por ejemplo, acetilacetato de cobalto, en un disolvente, por ejemplo, ciclohexano o xileno, con monóxido de carbono e hidrógeno a temperatura más elevada y presión más elevada, por ejemplo, 200 bar y 160°C, a una solución de catalizador activa.

En la realización continua del procedimiento se alimentan entonces al reactor, independientemente, la solución de catalizador y el acetato de alilo. Se obtienen valores mejorados con respecto al rendimiento volumen-tiempo y selectividad que, cuando la preparación del catalizador, se realiza en presencia de acetato de alilo.

En la reacción se puede reaccionar el acetato de alilo parcial o totalmente. La transformación puede ascender a un 90-100 %, por ejemplo, 95-99 %. Es posible lograr una transformación prácticamente total de más de un 99 %.

En la reacción se forman acetoxibutiroaldehídos o bien, por la hidrogenación ulterior, acetoxibutanoles. Los acetoxibutanoles se pueden transformar por desproporcionamiento en diacetoxibutanos y butandioles. Mediante variación de las condiciones de trabajo, tales como de la temperatura y de la clase y cantidad del catalizador o del disolvente, es posible variar la proporción de isómeros de los acetoxibutiroaldehídos que se forman primariamente. Después de efectuada la transformación se separa el catalizador y - en caso dado después de un tratamiento previo - se vuelve a reciclar a la reacción con hidrógeno y monóxido de carbono. Por ejemplo, una solución de acetilacetato de cobalto en xileno se introduce en la reacción del acetato de alilo con CO e hidrógeno, terminada la reacción se trata el producto de reacción con hidrógeno bajo presión a temperatura más alta y mediante des-

tilación se separa el catalizador del producto de reacción en bruto. El catalizador separado, compuesto esencialmente de acetato de cobalto, se vuelve a transformar, en forma conocida, en acetilacetonato de cobalto y se recicla a la reacción del acetato de alilo con monóxido de carbono e hidrógeno. En el producto de reacción en bruto, libre de catalizador, de acetato de alilo con hidrógeno y monóxido de carbono, se transforma el acetoxibutiroaldehído por hidrogenación catalítica en acetoxibutanol. Antes o después de la hidrogenación se pueden separar los productos secundarios de punto de ebullición más bajo o más alto, así como el disolvente en caso dado empleado. Se obtiene una mezcla de acetoxibutanol que, por desproporcionamiento de los acetoxibutanoles, puede contener diacetatos de butano y butandíoles. La hidrogenación del acetoxibutiroaldehído al acetoxibutanol se puede realizar a temperaturas de 50 a 250°C y presiones de 10 a 350 bar en presencia de metales del octavo grupo del sistema periódico, tales como cobalto, níquel, paladio. Como catalizadores de hidrogenación son asimismo adecuados los metalcarbonilos, por ejemplo, los carbonilos de cobalto.

En la tercera etapa se hace reaccionar el acetoxibutanol en bruto con metanol en presencia de catalizadores alcalinos a butandiol y acetato de metilo. La reacción se puede realizar en forma continua mediante adición de metanol, o una corriente conteniendo metanol, y una pequeña cantidad de catalizador alcalino a la corriente de alimentación de acetoxibutanol. La reacción se puede efectuar bajo presión normal o bajo presión más elevada, por ejemplo, 2 a 5 bar. Temperaturas adecuadas son de 50 a 100°C. La cantidad de metanol asciende, por ejemplo, a 1-15 moles de metanol por mol de acetoxibutanol, por ejemplo, 5 a 10 moles de metanol por

mol de acetoxibutanol. En lugar de metanol puro se puede emplear una corriente de metanol conteniendo acetato de metilo, por ejemplo, una mezcla de partes en peso iguales de metanol y acetato de metilo. Como catalizadores alcalinos son adecuados el hidróxido sódico, hidróxido potásico, metilato sódico, metilato potásico. Concentraciones adecuadas de catalizador alcalino son un 0,01 a 1 % en peso, por ejemplo, 0,1 % en peso de NaOH, referido al acetoxibutanol. La reacción a butandioles y acetato de metilo se puede realizar en una columna de destilación.

Por la cabeza de la columna se extrae mezcla de acetato de metilo/metanol, por ejemplo, en la composición de un azeotropo de acetato de metilo/metanol con, aproximadamente, un 80 % en peso de acetato de metilo. En el pié de la columna se obtiene mezcla de butandiol en bruto junto con metanol y catalizador. Después de separar el metanol y retornar el metanol a la reacción con acetoxibutanol se obtiene en el pié de la columna una mezcla de butandiol. Por destilación se pueden obtener de ésta butandiol-1,4, butandiol-1,2 y 2-metilpropandiol-1,3 en forma pura.

Para lograr un butandiol especialmente puro, es ventajoso agregar, antes de la separación del acetato de metilo del producto de reacción de la tercera etapa, nuevamente catalizador, por ejemplo, pequeñas cantidades de NaOH y, a continuación, separar destilativamente de los butandioles el metanol aún existente.

En la cuarta etapa se introduce el acetato de metilo obtenido en la tercera etapa, que puede contener el metanol, por ejemplo, como mezcla de acetato de metilo y metanol, por ejemplo, en forma del azeotropo acetato de metilo/metanol

junto con el agua de la primera etapa de síntesis en un reactor y hacer reaccionar en presencia de un intercambiador de cationes ácido a una mezcla de metanol, acetato de metilo, agua y ácido acético. La reacción se puede realizar a presión normal o a presión más elevada, por ejemplo, a 2-5 bar. Temperaturas adecuadas son 20 a 130°C, por ejemplo, 50 a 100°C. La mezcla así obtenida se puede separar destilativamente en acetato de metilo y metanol como producto de la cabeza, y agua y ácido acético como producto del pie de la columna. El ácido acético acubso obtenido como producto del pie se retorna total o parcialmente a la primera etapa de síntesis. El producto de la cabeza de la columna se retorna a la reacción del acetoxibutanol. En un ulterior columna de destilación se puede separar este producto de la cabeza en azeotropo de acetato de metilo/metanol y metanol y reciclar entonces estos dos productos independientemente a la tercera y cuarta etapa.

En la realización técnica del procedimiento se puede realizar la reacción de propileno a acetato de alilo con un ácido acético que contenga un 0 a 3 % en peso de agua. En la elaboración destilativa del producto de reacción se puede aislar el agua formada durante la reacción y llevar total o parcialmente a la cuarta etapa, donde se efectúa la hidrólisis del acetato de metilo con agua a metanol y ácido acético. La reacción de acetato de metilo a metanol y ácido acético, se puede realizar en presencia de 1 a 10 moles de agua/mol de acetato de metilo. Del producto de hidrólisis se puede separar destilativamente metanol y acetato de metilo y reciclar a la tercera etapa. Se obtiene entonces una mezcla de agua y ácido acético que, en una columna de destilación independiente, se separa en agua, que, en caso dado, contiene pequeñas canti

5 cades de ácido acético, como producto de cabeza, y ácido acético que contiene 0 a 3 % en peso de agua, como producto de
pié. El producto de cabeza, compuesto esencialmente de agua,
se puede emplear en la cuarta etapa para la nueva hidrólisis
de acetato de metilo a metanol y ácido acético. El ácido acético
con un 0 a 3 % en peso de agua, obtenido como producto
del pié de la columna, se retorna a la primera etapa.

10 En la realización técnica del procedimiento se puede trabajar también efectuando la reacción de propileno a
acetato de alilo en presencia de 1 a 10 moles de agua por mol
de ácido acético. Además, la reacción de acetato de metilo
a metanol y ácido acético se puede realizar en presencia de
1 a 10 moles de agua por mol de acetato de metilo. Asimismo,
se puede trabajar efectuando la reacción de acetato de metilo
15 a metanol y ácido acético en presencia de agua de la primera
etapa que contiene un 0,1 a 15 % en peso de ácido acético.
La reacción de propileno a acetato de alilo se puede efectuar
con un ácido acético acuoso de la cuarta etapa, que contiene
un 10 a 90 % en peso de ácido acético.

20 Una forma de ejecución del procedimiento de la presente
invención se explica a base de la figura 1. En la primera
etapa de síntesis (1) se alimenta a través de (5) propileno
y a través de (6) oxígeno y a través de (15) una corriente
de retorno de agua y ácido acético. Se obtiene acetato de
25 alilo que, a través de (7), se alimenta a la segunda etapa
de síntesis (2), además, una corriente (16), compuesta esencialmente
de agua de reacción, se alimenta a la cuarta columna
(4). En la segunda etapa (2) se hace reaccionar acetato
de alilo (7) con CO (8) e hidrógeno (9) a acetoxibutanol y,
30 a través de (11) - junto con la corriente que contiene el ca-

talizador (10) y el metanol (14) - se alimenta a la tercera etapa de síntesis (3). En la tercera etapa (3) se obtiene butandiol a través de (12), además, una corriente (13) que contiene acetato de metilo. El acetato de metilo de la corriente (13) se alimenta junto con la corriente de agua residual de la primera etapa (16) a la cuarta etapa (4). El producto de reacción de la cuarta etapa se separa destilativamente en un producto de cabeza que se compone de acetato de metilo y metanol y se recicla a través de (14) a (3) y de un producto del pie compuesto de ácido acético y agua que se recicla a través de (15) a (1). En todo el procedimiento se alimentan las corrientes (5), (6), (8) y (9), esto es, las materias primas propileno, oxígeno, monóxido de carbono e hidrógeno, como producto de reacción se obtiene, a través de (12), butandiol en bruto del que, por destilación, se pueden obtener butandiol-1,4, butandiol-1,2 y 2-metilpropandiol-1,3 en forma pura.

Una forma de ejecución del procedimiento de la presente invención, que describe en detalle la tercera y cuarta etapa de síntesis, se explica a base de la figura 2.

Acetoxibutanol, que según la correspondiente figura 1 se obtiene como corriente (11), se hace reaccionar en una columna de metanólisis (18) con metanol de los flujos de reciclado (37) y (23) bajo adición de catalizador (17) a una mezcla de los butandioles isómeros disueltos en metanol en exceso que se obtiene como corriente (19). De la cabeza de la columna de metanólisis (18) se retira el acetato de metilo como azeotropo de metanol (13). El producto del pie (19) se bombea, en caso dado bajo adición de ulterior catalizador (20), a la columna (21) y se descompone en un producto de cabe

za (23), compuesto esencialmente de metanol, que se retorna de nuevo a la columna (18), y en un producto de diol en bruto (22) que contiene esencialmente los butandioles isómeros.

5 De la corriente (22) se retira en la columna de fraccionamiento (24), a través de la cabeza, el butandiol-1,2 (26). El producto del pié (25) se separa en la columna de fraccionamiento (27) en un destilado (29) que se compone de 2-metilpropandiol-1,3 y en un producto del pié (28), compuesto esencialmente de butandiol-1,4. De la corriente (28) se obtiene, en la columna de fraccionamiento (30), finalmente, a través de la cabeza, butandiol-1,4 (32). El producto del pié (31) contiene esencialmente productos de punto de ebullición más alto y catalizador.

15 El producto de la cabeza (13), compuesto esencialmente de acetato de metilo, obtenido de la columna de metanólisis (18), se alimenta junto con la corriente de acetato de metilo (38) obtenida de la columna (36) y la corriente de agua residual (16, véase figura 1) al reactor de hidrólisis (33). Se obtiene una mezcla de hidrólisis (34), que, en la columna (35), se descompone en un producto de pié (15), que representa el ácido acético acuoso puro, y en un producto de cabeza (14) conteniendo acetato de metilo y metanol. La corriente (14) se separa en la columna (36) a un producto de cabeza (38), compuesto esencialmente de acetato de metilo, que se recicla a la hidrólisis (33), y en un producto de pié (37), que se compone esencialmente de metanol, que se recicla a la metanólisis (18).

30 El procedimiento de la presente invención tiene la ventaja de que en un sólo procedimiento se pueden obtener tres butandioles industrialmente importantes (butandiol-1,4,

butandiol-1,2 y 2-metilpropandiol-1,3) en un sólo procedimiento a partir de materias primas económicas y, en general, disponibles (propileno, oxígeno, monóxido de carbono e hidrógeno) en alta pureza y buenos rendimientos. Resulta posible una solución impecable del problema de las aguas residuales/humos residuales, ya que el agua residual en bruto, que contiene ácido acético, de la primera etapa se emplea para una reacción química en la cuarta etapa y el ácido acético acuoso de la tercera etapa de síntesis se puede emplear como producto inicial para la primera etapa de síntesis, de manera que a través de todo el procedimiento, esencialmente sólo se alimentan las mencionadas materias primas y se obtiene el producto final deseado. Todas las demás corrientes de producto se reciclan a lugares adecuados del procedimiento total. Una ventaja esencial del procedimiento consiste en que en la recuperación del ácido acético del acetato de metilo, en el que se obtiene un ácido acético acuoso diluido, se puede prescindir de la separación destilativa, energéticamente muy costosa, de agua y ácido acético, ya que esta corriente se puede reciclar directamente para la reacción química en la primera etapa del procedimiento. Como ulterior ventaja se ha de considerar que los productos finales deseados se obtienen con alto grado de pureza y se pueden seguir empleando directamente para ulteriores reacciones químicas. La proporción de los butandioles isómeros se puede variar mediante las condiciones de trabajo en la segunda etapa.

Ejemplo 1

La obtención de butandiol, a partir de propileno, oxígeno, monóxido de carbono e hidrógeno, se efectúa según el esquema de procedimiento correspondiente a la figura 1. En

la primera etapa se hace reaccionar propileno, oxígeno y ácido acético a 5 bar y 165^oC a acetato de alilo y agua. Como catalizador se emplea un catalizador de soporte a base de bolas de ácido silícico de 5 mm de diámetro con una superficie interior (BET) de 160 m²/g, que se ha preparado por impregnación de acetilacetato de paladio, acetilacetato de hierro y acetato potásico sobre el soporte. El catalizador terminado contiene 4,8 g/l de paladio, 1,8 g/l de hierro y 30 g/l de acetato potásico. En la primera etapa (1) se alimentan, por hora, a través de la tubería (5), 420 g de propileno, a través de la tubería (6) 225 g de oxígeno y a través de la tubería (15) 610 g de ácido acético y 1420 g de agua. Del producto de reacción (7) se aíslan, por hora, 960 g de acetato de alilo con una pureza de 99,9 %. Además, se obtiene una corriente de agua residual con contenido de un 1 % de ácido acético que, a través de la tubería (16), se extrae en una cantidad de 2600 g/h. La reacción del acetato de alilo en la segunda etapa (2) se efectúa, primeramente, con monóxido de carbono e hidrógeno, en una proporción molar de 1:1 a 250 bar y una temperatura de 130^oC. Como catalizador se emplea carbonilhidrógeno de cobalto. El acetato de alilo se hace reaccionar en un 99,5 % a acetoxibutiroaldehído y, después de separar el catalizador, se transforma por hidrogenación con hidrógeno en acetoxibutanol. Por hora, se retornan a través de la tubería (8) 280 g de monóxido de de carbono y, a través de la tubería (9), 40 g de hidrógeno, a través de la tubería (11) se obtienen, por hora, 1250 g de acetoxibutanol en bruto. Después de agregar 0,1 % en peso de hidróxido sódico a través de la tubería (10), se alimenta a través de la tubería (14), por hora, 1500 g de metanol y 1400 g de acetato de metilo. En la tercera etapa (3) se transforma el acetoxibutanol, cuantitati-

vamente, en butandiol. A través de la tubería (12) se obtiene mezcla de butandiol en bruto de la que, por destilación, se obtienen por hora 600 g de butandiol-1,4, 130 g de butandiol-1,2 y 90 g de 2-metilpropandiol-1,3 en forma pura. En la cuarta etapa (4) se hace reaccionar el acetato de metilo con el agua de la primera etapa (tubería 16) en presencia de un intercambiador de cationes ácido a 60°C. El metanol formado y el acetato de metilo sin reaccionar se retornan a través de la tubería (14) a la tercera etapa. Se obtiene un ácido acético acuoso aproximadamente al 30 % que se retorna a la primera etapa a través de la tubería (15).

Ejemplo 2

Se trabaja como en el ejemplo 1 pero, para la reacción de propileno con oxígeno y ácido acético a acetato de alilo, se emplea un ácido acético concentrado con un contenido en agua inferior a un 0,5 % en peso. El agua de reacción que se forma en la reacción de propileno con oxígeno y ácido acético a acetato de alilo se aísla y se retorna a la cuarta etapa (4) a través de (16). En la cuarta etapa (4) se realiza la reacción de acetato de metilo con agua a metanol y ácido acético con una proporción de 7 moles de agua por mol de ácido acético. Del producto de hidrólisis se separan, destilativamente, el metanol y acetato de metilo a través de (14) y se retorna a la tercera etapa (3). Del ácido acético acuoso que queda se separa, destilativamente, el agua antes de evacuar como corriente (15) y se retorna a la cuarta etapa (4). En el pie de la columna para la elaboración destilativa del producto de hidrólisis de la cuarta etapa (4), se obtiene un ácido acético con una concentración superior al 99,5 % y se retorna a través de (15) a la primera etapa. Se obtienen resul-

tados comparables con los del ejemplo 1.

NOTA .-

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, bajo los números P 24 30 022.9, de fecha de 22 de junio de 1.974, y P 24 34 909.5, de fecha de 19 de julio de 1974, 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 SIMULTANEA DE BUTANDIOL-1,4, BUTANDIOL-1,2 Y 2-METILPROPANDIOL-1,3; caracterizándose por lo siguiente:

10

15

1.- Procedimiento para la obtención simultánea de butandiol-1,4, butandiol-1,2 y 2-metilpropandiol-1,3, caracterizado porque en una primera etapa se hacen reaccionar propileno, oxígeno y ácido acético en presencia de un catalizador que contiene paladio a acetato de alilo y agua, el acetato de alilo se transforma en una segunda etapa catalíticamente con monóxido de carbono e hidrógeno en una mezcla de 4-acetoxibutanol-1, 2-acetoxibutanol-1 y 3-acetoxi-2-metilpropanol-1, ésta se hace reaccionar en una tercera etapa con metanol catalíticamente a butandiol-1,4, butandiol-1,2 y 2-metilpropandiol-1,3 y acetato de metilo, el acetato de metilo se hace reaccionar en una cuarta etapa con el agua de la primera etapa en presencia de un intercambiador de cationes ácido a

20

25

30

metanol y ácido acético y el metanol se retorna a la tercera etapa y el ácido acético a la primera etapa.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de propileno a acetato de alilo se efectúa con un ácido acético que contiene un 0 a 3 % en peso de agua.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de propileno a acetato de alilo se efectúa en presencia de 1 a 10 moles de agua por mol de ácido acético.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque la reacción de acetato de metilo a metanol y ácido acético se efectúa en presencia de 1 a 10 moles de agua por mol de acetato de metilo.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque la reacción de acetato de metilo a metanol y ácido acético se efectúa en presencia del agua de la primera etapa, que contiene un 0,1 a 15 % en peso de ácido acético.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 5, caracterizado porque del producto de hidrólisis de la cuarta etapa, antes del reciclado del ácido acético a la primera etapa, se separa destilativamente, total o parcialmente, el agua contenida en el producto de hidrólisis y se retorna a la cuarta etapa.

25 7.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la reacción de propileno a acetato de alilo se efectúa con un ácido acético acuoso de la cuarta etapa, que contiene un 10 a 99 % en peso de ácido acético.

30 8.- Procedimiento según la reivindicación 1-7, caracterizado porque la reacción de acetato de alilo en la se-

gunda etapa se efectúa con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador que se obtiene por reacción de un compuesto de cobalto con monóxido de carbono e hidrógeno en un disolvente a temperatura más elevada y a presión más elevada bajo ausencia de acetato de alilo.

5

9.- Procedimiento según la reivindicación 1-8, caracterizado porque después de la reacción con metanol en la tercera etapa el acetato de metilo se separa por destilación, al residuo que queda se le agrega, de nuevo, catalizador alcalino y, a continuación, se separa destilativamente el metanol aún existente de la mezcla de butandiol-1,4, butandiol-1,2 y 2-metilpropandiol-1,3.

10

10.- Procedimiento para la obtención simultánea de butandiol-1,4, butandiol-1,2 y 2-metilpropandiol-1,3, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

15

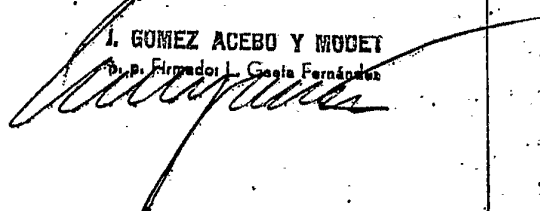
Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 JUN. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

D. P. Firmador: J. Gasta Fernández



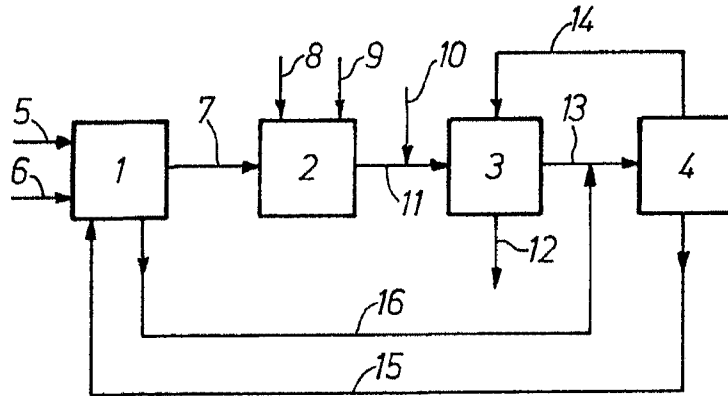


FIG. 1

**ESCALA
VARIABLE**

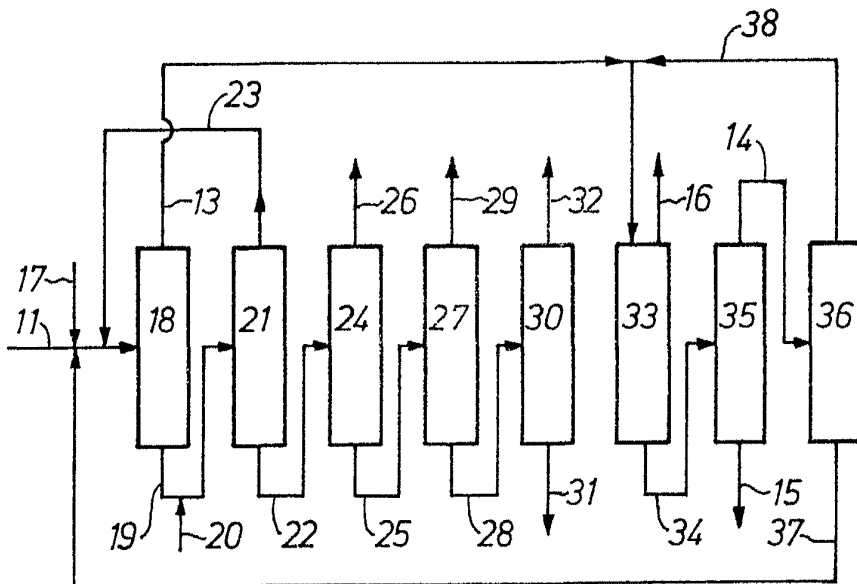


FIG. 2

29 JUN 1975

Madrid

GOMEZ ACEBO Y MOBER

p. p. Firmador L. Gaeta Fernández