

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 811-Sp.

Int. Cl.²: C07C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACETOXIBUTANOL.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de acetoxibutanol por hidrogenación de acetoxibutiroaldehído.

5 El acetoxibutanol es un valioso producto de partida para la obtención de butandiol. El butandiol es un disol-

vente y producto intermedio empleado industrialmente para la obtención de poliuretanos, resinas epóxido, poliésteres, poliamidas y plastificantes.

5 Ya es conocido el transformar el 2-acetoxibutiroaldehido por hidrogenación e hidrólisis en el correspondiente butandiol (patente US 2.428.760, columna 2, líneas 50 a 55).

10 Para la obtención de acetoxibutanol a partir de acetoxibutiroaldehido, por hidrogenación con hidrógeno, son adecuados los catalizadores a base de metales del octavo grupo del sistema periódico. Por ejemplo, la hidrogenación se puede realizar con níquel, cobalto o catalizadores de metales nobles, tales como paladio. Para la aplicación industrial del procedimiento es de interés alcanzar una alta velocidad de hidrogenación y una reacción prácticamente cuantitativa del aldehido a alcohol.

15 Sorprendentemente se ha descubierto ahora que la velocidad de hidrogenación de la reacción de acetoxibutiroaldehido con hidrógeno a acetoxibutanol se puede aumentar considerablemente si la hidrogenación se efectúa en presencia de metanol. Por lo general, son adecuados aditivos de metanol en una cantidad de un 1 a 50 % en peso. En un modo de trabajo preferente se le agregan al producto inicial un 5 a 10 % en peso de metanol y, después, se realiza la hidrogenación en presencia de metales del octavo grupo del sistema periódico.

25 Como productos de partida para la hidrogenación entran en consideración, tanto los distintos acetoxibutiroaldehidos isómeros por separado, por ejemplo, 4-acetoxibutiroaldehido, 2-acetoxibutiroaldehido ó 3-acetoxi-2-metilpropionaldehido, como también sus mezclas. En especial, son adecuadas las mezclas de acetoxibutiroaldehido que se obtienen en la

30

reacción de acetato de alilo con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de metacarbonilos. En la hidrogenación se puede presentar una reacción parcial del metanol con el acetoxibutanol formado a butandiol y acetato de metilo. Esta
5 reacción no es ninguna desventaja y significa, por ejemplo, una destacada ventaja cuando el acetoxibutanol se ha de seguir elaborando a butandiol. Entonces se puede hacer reaccionar la mezcla de hidrogenación en bruto con ulterior metanol en presencia de un catalizador alcalino a acetato de metilo
10 y butandiol. Por lo general, se realiza el procedimiento de la presente invención como sigue:

El acetoxibutiroaldehido (= acetoxibutanol) se trata en fase líquida en presencia de catalizadores de los metales del octavo grupo del sistema periódico con hidrógeno. Como catalizadores entran en consideración: cobalto, níquel, paladio, hierro, platino, rodio, rutenio, iridio. Los catalizadores se pueden emplear en forma suspendida, finamente repartida, por ejemplo, como cobalto Raney, níquel Raney, sulfuro de paladio. Asimismo, se pueden emplear en forma de catalizadores sobre soportes. Como materiales soporte son adecuados
15 el óxido de aluminio, dióxido de silicio, carbón activo, espi neles de aluminio, silicatos de aluminio. Al trabajar con catalizador suspendido se puede, una vez terminada la reacción, separar mecánicamente el catalizador, por ejemplo, por filtración o centrifugación. La reacción se puede efectuar también
20 en fase de riego y la mezcla de acetoxibutanol/metanol dejar pasar en fase de riego sobre un catalizador dispuesto fijo en una atmósfera de hidrógeno prácticamente en descanso. Temperaturas adecuadas para la realización de la hidrogenación son
25 100-250°C, por ejemplo, 150-200°C. La reacción se efectúa ventajosamente bajo presión, por ejemplo, a una presión de
30

5-300 bar, por ejemplo, 10-200 bar ó 50-150 bar. El producto de reacción libre del catalizador se puede alimentar sin ulteriores tratamientos previos a una ulterior síntesis química, por ejemplo, a la elaboración ulterior del acetoxibutanol a butandiol. Para la calidad del butandiol es esencial que la hidrogenación del acetoxibutanol a acetoxibutanol se efectúe prácticamente en su totalidad, por ejemplo, en un rendimiento del 99 %.

El procedimiento de la presente invención tiene la ventaja de que mediante la adición de pequeñas cantidades de metanol se puede aumentar la velocidad de hidrogenación en el factor 10 o más. Se obtienen, por lo tanto, transformaciones considerablemente mayores en los aparatos existentes.

Ejemplo 1 (como comparación)

Acetoxibutiroaldehído se trató en presencia de un 2 % en peso de cobalto de Raney a 150°C y 200 bar con hidrógeno. Se determinó el tiempo de hidrogenación que es necesario para transformar un 99 % del acetoxibutiroaldehído por hidrogenación en acetoxibutanol. La determinación de la transformación se efectuó mediante titración del contenido de aldehído residual con hidrocioruro de hidroxilamina como reactante. Se apreció que se necesitan 300 minutos de tiempo de reacción para lograr una transformación del aldehído del 99 %.

Ejemplo 2

Se trabajó como en el ejemplo 1 pero a la mezcla de reacción se le agregaron un 5 % en peso de metanol. Después de 35 minutos de tiempo de reacción se había alcanzado una transformación de un 99 % del acetoxibutiroaldehído a acetoxibutanol.

Ejemplo 3

5 Se trabajó como en el ejemplo 1 pero se agregó un 10 % de metanol. Después de un tiempo de hidrogenación de 15 minutos se había alcanzado una transformación del 99 % del acetoxibutiroaldehído a acetoxibutanol.

Ejemplo 4

10 Se trabajó como en el ejemplo 1 pero, en lugar de la mezcla de isómeros de acetoxibutiroaldehído, se empleó 4-acetoxibutiroaldehído y la hidrogenación se realizó en presencia de un 5 % en peso de metanol. Después de un tiempo de hidrogenación de 35 minutos se obtuvieron, después de separar por filtración el catalizador y liberar el filtrado del metanol, el 4-acetoxibutanol-1 en un rendimiento del 99 %.

Ejemplo 5

15 Se trabaja como en el ejemplo 4 pero se hidrogena 3-acetoxi-2-metilpropionaldehído en lugar de 4-acetoxibutiroaldehído en presencia de un 5 % en peso de metanol. Después de un tiempo de hidrogenación de 30 minutos se obtuvo, una vez elaborado como descrito en el ejemplo 4, 3-acetoxi-2-metilpropanol-1 puro en un rendimiento del 99 %.

20 El 3-acetoxi-2-metilpropionaldehído empleado en la hidrogenación se preparó como sigue:

25 6 g de pentacarbonilo de hierro y 20 mg de tricloruro de rodio se hacen reaccionar en 200 cc de o-xileno en un autoclave a 170°C durante una hora a 300 bar con una mezcla de CO/H₂ en proporción molar de 1:1 bajo agitación. A continuación, se reduce la temperatura a 135°C. En el transcurso de 20 minutos se bombean 200 g de acetato de alilo. Mediante adi

ción de mezcla de CO/H₂ se mantiene la presión en 300 bar. La reacción se realiza a 135°C. 40 minutos después de terminado el bombeo se enfría a temperatura ambiente y se destensa. Del acetato de alilo empleado se habían transformado un 99,5 %.

5 La mezcla de reacción se destila fraccionadamente bajo presión reducida. Se obtiene una fracción que hierve a 65-67°C bajo una presión de 4 Torr en una cantidad de 114 g. Por cromatografía de gas y espectroscopia de resonancia nuclear se aprecia que en la fracción se trata de un compuesto unitario

10 que se compone de 3-acetoxi-2-metilpropionaldehído. En la elaboración destilativa se obtiene un producto previo que hierve a 4,5 Torr a 57-59°C y se compone de 2-acetoxibutiroaldehído, además de una fracción que hierve a 80-81°C bajo una presión de 4,5 Torr y que se compone de 4-acetoxibutiroaldehído.

15 NOTA .-

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

20 Alemania, bajo el número P 24 30 038.7, de fecha de 22 de junio de 1.974, acogéndose 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

25 se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACETOXIBUTANOL, caracterizándose por lo siguiente:

30 I.- Procedimiento para la obtención de acetoxibutanol por hidrogenación de acetoxibutiroaldehído en presencia de metales del octavo grupo del sistema periódico, caracteri-

zado porque la hidrogenación se efectúa en presencia de metanol.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metanol se emplea en una cantidad de un 1 a 50 % en peso, referido al acetoxibutiroaldehído empleado.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque el metanol se emplea en una cantidad de un 5 a 10 % en peso, referido al acetoxibutiroaldehído empleado.

10 4.- Procedimiento para la obtención de acetoxibutanol, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 7 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 JUN 1975

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

E. GÓMEZ AGUDO Y C^{IA}
E. G. Gómez Agudo y C^{IA}

