



13 NOV. 1975

Case B.2059+B.2154

442575

Int. Cl.: C 0 7 C

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOESTERES ORGANICOS DE GLICOLES VICINALES Y DE LOS GLICOLES LIBRES CORRESPONDIENTES", a favor de la firma italiana MONTEDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de monoésteres orgánicos de glicoles vicinales y de los glicoles libres correspondientes, haciendo reaccionar en fase líquida, a un pH inferior a 7, las olefinas correspondientes con oxígeno, con agua y con el ácido esterificante.

5.

Se conocen ya procedimientos de este tipo; se ha previsto, por ejemplo, el empleo catalítico de cobre y bromo, pero los resultados así obtenidos no son en modo alguno satisfactorios.

10.

Las velocidades de reacción son bajas, los consumos son bastante excesivos, mientras que se obtienen grandes cantidades de productos, tales como los



diésteres glicólicos, que hacen engorrosa y complicada la hidrólisis final que es necesaria para convertir la mezcla reaccional bruta en el producto más útil, el glicol.

5. Todavía otro inconveniente es la corrosión que se encuentra en los procedimientos experimentados, particularmente vinculada a la presencia de bromo.

Un objeto del presente invento es el de limitar y posiblemente eliminar estos inconvenientes; todavía otros objetos resultarán evidentes a partir de la descripción que sigue.

10. En su forma más amplia el invento se refiere a un procedimiento para la producción de monoésteres orgánicos de glicoles vicinales y del glicol libre correspondiente, haciendo reaccionar en fase líquida, a un pH inicial inferior a 7, pero de preferencia inferior a 5, las olefinas correspondientes con oxígeno, con agua y con el ácido esterificante, en presencia de yodo, cobre y de, por lo menos, un ión activante, según las relaciones molares siguientes:

20. - ácido: H_2O = inferior a 1 y, de preferencia, inferior a 0,25;
- Cu : H_2O = igual o inferior a 2 moles de Cu por 100 moles de H_2O ;
25. - I_2 : Cu = inferior a 1 y, de preferencia, comprendido entre 0,1 y 0,5.

Los iones activantes que hasta ahora han proporcionado los mejores resultados son los cationes de los metales de transición cerio y manganeso (y sus



mezclas), así como el anión nítrico (NO_3^-), eventualmente en combinación con los cationes antes indicados.

Otro grupo de los iones activantes está constituido por los cationes alcalino y por los cationes alcalinoterreos.

5.

Las ventajas que se derivan de este invento son considerables.

En primer lugar se aprecian superiores velocidades de reacción y porcentajes inferiores de diésteres; en segundo lugar se observa un descenso considerable del fenómeno corrosivo. Una ventaja ulterior (con respecto a los procedimientos que proveen condiciones de reacción anhídras - véase la patente italiana nº 876.118), viene representada por una menor necesidad de ácido y por volúmenes inferiores en la circulación del propio ácido.

10.

15.

Cuando se considera la hidrólisis hacia abajo de la oxidación, se reciclará una menor cantidad de reactivos y una limitación de sus consumos; todavía otra ventaja viene representada por la ausencia de subproductos de vinilo y carbonilo, que se forman cuando el sistema catalítico contiene otros elementos, tales como, por ejemplo, paladio.

20.

Existen diferentes métodos de llevar a cabo el sistema catalítico; por ejemplo, puede adicionarse cobre en forma de metal, óxido, hidróxido, carbonato, yoduro o como la sal del ácido utilizado. Este ácido puede ser un ácido carboxílico, más particularmente ácido acético, o uno de los ácidos carboxílicos indicados

25.



13 NOV. 1974

en la solicitud de patente italiana 29.433A/74, depositada a nombre de la peticionaria; esto no excluye el empleo de ácidos orgánicos.

5. También puede adicionarse yodo bajo formas distintas; así pues, puede utilizarse yodo elemental, así como yoduro de cobre o el yoduro de un catión activante, el yodohidrina de la olofina y más generalmente los yodo-derivados de los compuestos presentes en la mezcla reaccional.

10. Existen diferentes formas con las que pueden adicionarse los cationes activantes a la mezcla reaccional; los cationes pueden formarse, por ejemplo, "in situ" a partir de los metales adicionados en forma subdividida, o pueden adicionarse en forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos, nitratos o yoduros. 15. Todavía otra forma es la sal del ácido utilizado.

El anión puede adicionarse en forma de nitratos de cobre, cerio, manganeso o sus combinaciones; además puede formarse "in situ" mediante la adición de 20. óxidos de nitrógeno.

La reacción es aplicable a una gran variedad de olefinas, sobre todo olefinas alifáticas y, en particular, etileno, propileno y butileno; los mejores resultados se han obtenido con etileno.

25. La concentración de la olefina en la fase líquida no es crítica y depende de la composición de la fase líquida y de la presión parcial en la fase gaseosa, viniendo impuestos los límites de esta presión por los intervalos de explosividad.

13 NOV



En calidad de gas oxidante puede utilizarse el aire, así como el oxígeno o cualquier otro gas que contenga oxígeno; los mejores resultados se obtienen con oxígeno puro en presencia de diluyentes inertes.

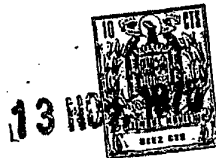
5. Se obtienen resultados excelentes utilizando propano y, todavía mejor, etano, actuando como diluyentes.

Se obtienen buenos resultados con mezclas de etileno, etano y oxígeno, en donde el porcentaje molar del oxígeno está comprendido entre 5 y 15 %, mientras que el etileno está comprendido entre 15% y 30%, siendo el porcentaje de etano el complemento a 100.

La temperatura tiene una marcada influencia sobre el curso de la reacción; si bien la reacción puede tener lugar dentro de la gama de 50° a 200°C los resultados más satisfactorios se obtienen cuando se opera dentro de la gama de 130 a 160°C; por debajo de 130°C la velocidad de la reacción es excesivamente baja, mientras que por encima de 160°C se forman sub-productos indeseables.

20. La presión tiene una influencia favorable sobre la reacción; es posible permitir que la reacción tenga lugar a la presión atmosférica, si bien es aconsejable elevar el nivel de la presión por encima de 10 atmósferas, hasta un máximo de 200 atmósferas.

25. El tiempo de residencia depende de los reactivos y de las condiciones operativas y debe estar comprendido, sustancialmente, entre unos pocos minutos y 3-5 horas.



Los productos del procedimiento según el invento deben considerarse entre los derivados más útiles de la petroquímica. Es bien conocido, por ejemplo, el empleo de etilenglicol en el campo de las fibras de poliéster y de las mezclas anticongelantes.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor el invento, sin que impliquen en modo alguno limitación del mismo.

EJEMPLO 1

10. En una autoclave esmaltada de 2400 cc, estabilizada térmicamente y equipada con agitador giratorio, deflectores y condensador de reflujo, se introduce:

15.	I_2	0,040 moles
	$Cu(OCHOCH_3)_2 \cdot H_2O$	0,300 moles
	$Ce(OCHOCH_3)_3$	0,250 moles
	CH_3COOH	260 moles
	H_2O	400 cc

20. Luego se calienta esta mezcla hasta 130°C y se alimenta continuamente a la autoclave 165 litros normales/hora (1N/h) de un gas que contiene el 24% en volumen de C_2H_4 , 67% en volumen de C_2H_6 y 9% en volumen de O_2 , mientras que los gases se descargan a una velocidad que mantiene la presión a 25 atmósferas. Al cabo de 5 horas se interrumpe el flujo de gas.

25. Se hace descender la temperatura de la mezcla reaccional hasta la del ambiente y luego se analiza la solución de reacción en el cromatograma de gas. Con ello se reduce la presencia de 0,23 moles de



5. glicol, 0,22 moles de monoacetato de glicol y 0,04 moles de diacetato. La productividad media es de 8,5 gramos/hora y por litro de solución, en terminos de glicol. El porcentaje de glicol con respecto a la suma total de los productos hallados es del 47%.

EJEMPLO 2

En la misma autoclave descrita en el ejemplo 1 se introducen:

10.	I ₂	0,040 moles
	Cu(OCOCH ₃) ₂ ·H ₂ O	0,100 moles
	Ce(OCOCH ₃) ₃	0,250 moles
	Mn(OCOCH ₃) ₂	0,200 moles
	CH ₃ COOH	260 cc
15.	H ₂ O	400 cc.

La relación CH₃COOH/ H₂O es de alrededor de 40:60 en peso y de 17:83 en moles. Se procede como en el ejemplo 1 y se obtienen 0,370 moles de glicol, 0,280 moles de monoacetato y 0,030 moles de diacetato, con un porcentaje de glicol igual al 55%, siendo la productividad media en términos de glicol de 12,4 g/h/l.

EJEMPLO 3

25. Se repite el ejemplo 2 pero elevando la temperatura hasta 150°C; después de sólo 3 horas se obtienen 0,790 moles de glicol, 0,430 moles de monoacetato y 0,076 moles de diacetato, con un porcentaje de glicol del 61%. La productividad en términos de glicol es de 39 g/h/l.

EJEMPLO 4



5. Se repite el ejemplo 3 pero doblando la cantidad de yodo y de acetato de cobre. Al cabo de 3 horas se obtienen 0,79 moles de glicol, 0,48 moles de monoacetato y 0,06 moles de diacetato. El porcentaje de glicol es del 60% mientras que la productividad asciende a 39,5 g/h/l.

EJEMPLO 5

10. Se repite el ejemplo 4 pero dividiendo la cantidad de sales de cerio y de manganeso. Al cabo de 3 horas se obtienen 0,550 moles de glicol, 0,400 moles de monoacetato y 0,056 moles de diacetato. El porcentaje de glicol obtenido corresponde al 59%, mientras que la productividad asciende a 33 g/h/l.

EJEMPLO 6

15. Se repite el ejemplo 4, pero sustituyendo el acetato de cerio por una cantidad equimolar de acetato de manganeso. Al cabo de 3 horas se obtienen 0,69 moles de glicol, 0,37 moles de monoacetato y 0,04 moles de diacetato. El porcentaje de glicol asciende al 63%, mientras que la productividad asciende a 32,5 g/h/l.

EJEMPLO 7

25. En esta prueba se utiliza tan solo el 20% del cobre y yodo utilizados en la prueba del ejemplo 4. Después de 3 horas se obtienen 0,360 moles de glicol, 0,300 moles de monoacetato y 0,027 moles de diacetato, con un porcentaje de glicol del 52,5%. La productividad resulta ser igual a 20,5 g/h/l.

EJEMPLO 8



5. Se repite el ejemplo 4 pero elevando la temperatura hasta 160°C. Al cabo de 3 horas se obtienen: 0,83 moles de glicol, 0,38 moles de monoacetato y 0,04 moles de diacetato. En los gases de descarga, a diferencia de los ejemplos precedentes, se aprecia la presencia de una cantidad considerable de CO₂.

EJEMPLO 9 (comparativo)

10. Se repite el ejemplo 8, pero se lleva la temperatura hasta 170°C. De este modo se obtienen resultados claramente menos satisfactorios.

EJEMPLO 10

En la autoclave descrita en el ejemplo 1 se introduce:

15.	I ₂	0,079 moles
	Cu(OCOCH ₃) ₂ ·H ₂ O	0,190 moles
	Ce(OCOCH ₃) ₃	0,110 moles
	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0,100 moles
	CH ₃ COOH	260 cc
20.	H ₂ O	400 cc

25. Se calienta esta mezcla hasta 130°C y se alimentan, de forma continua, 163 lN/h de un gas que contiene 18,4% en volumen de C₂H₄, 44,8% de C₃H₈ /propano), 36,8% de aire. Los gases se descargan a una velocidad que mantiene la presión a 25 atmósferas. Al cabo de 5 horas de interrumpe el flujo. De este modo se obtienen: 0,300 moles de glicol, 0,320 moles de monoacetato y 0,090 moles de diacetato, con porcentajes de glicol del 42% y con una productividad de 12, 4 g/h/l.



13

EJEMPLO 11

En la autoclave del ejemplo 1 se introduce:

	I_2	0,079 moles
	$Cu(OCOCH_3)_2 \cdot H_2O$	0,190 moles
5.	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0,100 moles
	$Mn(OCOCH_3)_2$	0,150 moles
	CH_3COOH	260 cc
	H_2O	400 cc

10. Se calienta la masa reaccional hasta 130°C y se le alimentan, en continuo, 165 lN/h de un gas conteniendo la composición volumétrica siguiente: C_2H_4 24,2%, O_2 9,1%, C_2H_6 66,7%.

15. Se descargan los gases a una velocidad que asegura el mantenimiento de una presión de 25 atmósferas. Al cabo de 5 horas se interrumpe el flujo de gas. De este modo se obtienen 0,540 moles de glicol, 0,520 moles de monoacetato y 0,045 moles de diacetato, con un porcentaje de glicol del 49%. La productividad resulta ser de 19,5 g/h/l.

20. EJEMPLO 12

En la autoclave del ejemplo 1 se introduce:

	I_2	0,079 moles
	$Cu(OCOCH_3)_2 \cdot H_2O$	0,190 moles
25.	$Ce(OCOCH_3)_3$	0,220 moles
	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0,100 moles
	$Mn(OCOCH_3)_2$	0,200 moles
	CH_3COOH	260 cc
	H_2O	400 cc



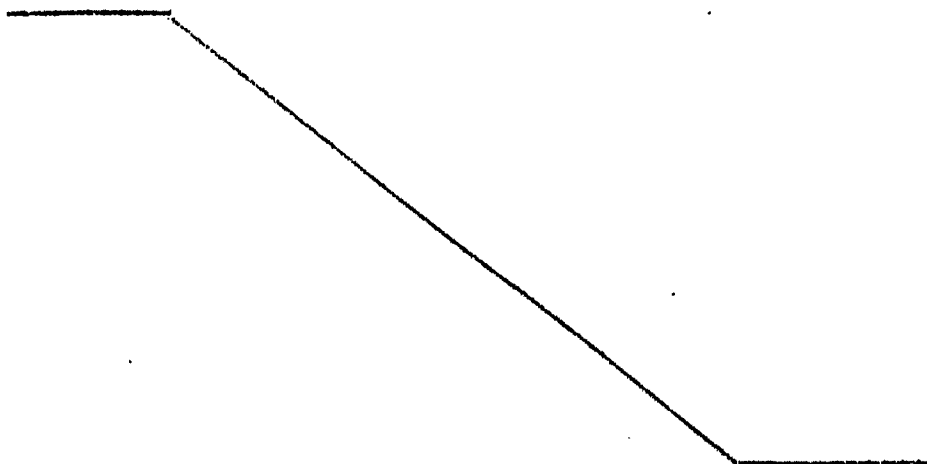
5. Se calienta la masa reaccional hasta 130°C y se le alimentan, en continuo, 165 lN/h de un gas conteniendo 23% de C₂H₄ (en volumen), 66% en volumen de C₂H₆ y 11% en volumen de O₂. Los gases se descargan a una velocidad que mantiene la presión a 25 atmósferas. Al cabo de 3 horas se interrumpe el flujo de gas. De este modo se obtienen 0,55 moles de glicol, 0,38 moles de monoacetato y 0,047 moles de diacetato. El porcentaje de glicol corresponde al 55%, mientras que la productividad asciende a 30 g/h/l.

10.

EJEMPLO 13

15. Se repite el ejemplo 12, pero elevando la temperatura hasta 150°C. Después de solo 1 hora de reacción se obtienen 0,55 moles de glicol, 0,40 moles de monoacetato y 0,05 moles de diacetato, con un porcentaje de glicol del 55%. La productividad asciende a 88,5 g/h/l.

20. Todos los resultados de los ejemplos precedentes se exponen en la tabla siguiente.





TABLA

Ejem- plo Nº	Iones activantes	Tempé- ratura °C	Porcentaje de glicol %	Productivi- dad g/h/l en términos de glicol	
5.					
1	Cu, Ce	130	47	8,5	
2	Cu, Ce, Mn	130	55	12,4	
3	Cu, Ce, Mn	150	61	39	
4	Cu, Ce, Mn	150	60	39,5	
10.	5	Cu, Ce, Mn	150	59	33
6	Cu, Mn	150	63	32,5	
7	Cu, Ce, Mn	150	52.5	20.5	
8	Cu, Ce, Mn	160	66.5 (°)	37 (°)	
9	Cu, Ce, Mn	170	-- (°)	-- (°)	
15.	10	Cu, Ce, Mn, NO ₃	130	42	12,4
11	Cu, Ce, Mn, NO ₃	130	49	19,5	
12	Cu, Ce, Mn, NO ₃	130	55	30	
13	Cu, Ce, Mn, NO ₃	150	55	88,5	

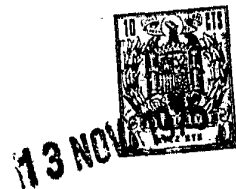
20. (e) presencia de una cantidad considerable de CO₂; pobre rendimiento con respecto a C₂H₄.

EJEMPLO 14

En una autoclave esmaltada de 2 litros

se introduce:

25.	I ₂	25 g(0,10 moles)
	Ca(OCOCH ₃) ₃	63 g(0,20 moles)
	Cu(OCOCH ₃) ₂ ·H ₂ O	50 g(0,25 moles)
	CH ₃ COOH	160 cc
	H ₂ O	500 cc



5. Se lleva la temperatura hasta 120°C y se lleva la presión hasta 21 atmósferas con etileno; luego, en 15 minutos, la presión desciende hasta 20,5 atmósferas y se reestablece a 23,5 atmósferas por medio de oxígeno. Al cabo de 3 horas desciende de nuevo la presión a 16 atmósferas. En este punto se interrumpe la absorción y se enfría la mezcla hasta 75°C y los gases se descargan a través de un separador, enfriado a -80°C, en un matraz colector. En el separador no se halla producto.

10. En los gases no se encuentra oxígeno y solo se hallan vestigios de CO₂.

15. Luego se deja la mezcla reaccional en la autoclave y se repite el ciclo dos veces más; la primera vez la presión desciende a 7 atm. en 2 horas, mientras que la segunda vez desciende a 6,5 atm. en 3 horas. Al término en la solución no existe prácticamente yodo libre.

20. Con el fin de individualizar eventuales productos de bajo punto de ebullición se destilan 200 cc de la solución, conectándose un separador mantenido a -50°C, pero la investigación da un resultado negativo; se extraen otros 200 cc con éter y se analiza el extracto mediante cromatografía gaseosa; el análisis demuestra la presencia de los productos siguientes:

etilenglicol	4,1 g (0,066 moles)
monoacetato de etilenglicol	35,6 g (0,340 moles)
diacetato de etilenglicol	2,0 g (0,014 moles)

EJEMPLO 15



13 NOV. 1971

En la misma autoclave del ejemplo 14 se

introduce:

	Cu I	40 g (0,22 moles)
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9 g (0,05 moles)
5.	CH_3COOK	68 g (0,70 moles)
	H_2O	500 cc
	CH_3COOH	160 cc
	propileno	101 g

10. Se lleva la temperatura hasta 120°C y se registra una presión de 23,5 atm.; luego se lleva esta presión a 29 atm. con oxígeno y durante la prueba se mantiene constante la presión restituyendo el oxígeno consumido. Al cabo de 5 horas se enfría la mezcla hasta la temperatura del ambiente. Se extraen 200 cc

15. de la mezcla reaccional con éter y se analiza el extracto mediante cromatografía gaseosa. La cantidad de monoacetato de propilenglicol asciende a 27 g (0,23 moles).

EJEMPLO 16

20. En la misma autoclave que se ha descrito en el ejemplo 14 se introduce:

	I_2	25,4 g (0,10 moles)
	CH_3COOK	68 g (0,70 moles)
	$\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50 g (0,25 moles)
25.	H_2O	500 cc
	CH_3COOH	160 cc
	propileno	100 g

Luego se lleva la temperatura hasta 120°C y se registra una presión de 22 atm. A continuación

13 NOV. 1944



se introduce oxígeno hasta obtener una presión total de 28 atm. mientras que se restablece el oxígeno consumido. Al cabo de 5 horas y 30 minutos se enfría la mezcla hasta la temperatura del ambiente. Se extraen 200 cc de la mezcla reaccional con éter y luego se analiza el extracto mediante cromatografía gaseosa.

Se descubre la presencia de los productos siguientes:

	propilenglicol	3,6 g (0,048 moles)
10.	monoacetato de propilenglicol	21,1 g (0,180 moles)
	diacetato de propilenglicol	4,7 g (0,030 moles)
	yodhidrina propilénica	1,6 g (0,009 moles)

EJEMPLO 17

En una autoclave del ejemplo 14 se introduce:

15.	KI	33,4 g (0,2 moles)
	CH ₃ COOK	19,6 g (0,2 moles)
	Cu(OOCOCH ₃) ₂ ·H ₂ O	60,0 g (0,3 moles)
	CH ₃ COOH	200 cc
	H ₂ O	500 cc
20.	propileno	103 cc

Se calienta la mezcla hasta 120°C y se eleva la presión hasta 3 atm. A continuación se introduce oxígeno hasta obtener una presión total de 29 atm., y durante la prueba se restablece el oxígeno consumido. Al cabo de 6 horas se enfría la mezcla hasta la temperatura del ambiente y se extraen 200 cc de la mezcla reaccional con éter y luego se analiza el extracto mediante cromatografía gaseosa. Se encuentran presentes los productos siguientes:

13 NOV.



propilenglicol 1,9 g (0,025 moles)
monoacetato de propilenglicol 19,8 g (0,170 moles)
diacetato de propilenglicol 14,8 g (0,090 moles)

Si bien el invento se ha ilustrado en
5. cuanto precede atendiendo a formas particulares de
realización, podrán introducirse modificaciones sin
por ello apartarse del alcance del invento.

- . . -

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se
declaran nuevas y de propia invención las siguientes
10. reivindicaciones con prioridad de la solicitud de pa-
tente italiana nº 29.433-A/74 del 14.11.74 y 25.335-A/75
del 11.7.75.

1. Un procedimiento para la preparación
de monoésteres orgánicos de glicoles vicinales y de
los glicoles libres correspondientes, caracterizado por-
15. que se hace reaccionar en fase líquida, a un pH inferior
a 7 y, de preferencia, inferior a 5, las olefinas corres-
pondientes con oxígeno, con agua y con ácido esterificante,
en presencia de yodo, cobre, y, por lo menos, un ión acti-
vante, según las relaciones molares siguientes: Acido: H₂O =
20. inferior a 1 y, de preferencia, inferior a 0,25; Cu:H₂O =
igual o inferior a 2 moles de Cu por 100 moles de H₂O; I₂:
Cu = inferior a 1 y, de preferencia, comprendido entre
0,05 y 0,50.

2. Un procedimiento, de conformidad con la
25. reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura

13 NOV. 1975



está comprendida entre 50° y 200°C, pero, de preferencia, entre 130° y 160°C.

5. 3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en el seno de la reacción se alimenta un gas constituido por oxígeno, un exceso de olefina y un diluyente inerte, de preferencia etano.

10. 4. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha olefina es etileno.

5. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha olefina es propileno.

15. 6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ácido es ácido acético.

20. 7. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ión activante se elige del grupo constituido por el catión cerio, el catión manganeso y sus mezclas.

8. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ión activante se elige del grupo constituido por cationes alcalinos y cationes alcalinoterreos.

25. 9. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ion es el

13 NOV.



anión nítrico.

5. 10. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque dichos cationes se adicionan en forma de un compuesto elegido del grupo constituido por yoduros, acetatos y nitratos.

10. 11. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque dicho anión se adiciona en forma de un compuesto elegido del grupo constituido por nitratos de cobre, cerio y manganeso y sus mezclas.

12. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque dicho anión se forma "in situ" mediante la adición de óxidos de nitrógeno.

15. 13. Un procedimiento para la preparación de monoésteres orgánicos de glicoles vicinales y de los glicoles libres correspondientes.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 Noviembre 1975.

P. a.

P. P.

JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO