



19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	447409		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

**PATENTE DE INVENCION**

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

60 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
P 25 19 291.0	30.4.75	Alemania
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
63 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DICARBOXILATOS DE PROPILENGLICOL.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT y DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana, y Frankfurt/Main, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Gerd Schreyer, Dr. Rolf Wirthwein, Dr. Karl-Hermann Reissinger, Dr. Jörg Krekel.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de diésteres de propilenglicol en la obtención de óxido propilénico por reacción de propileno con una solución orgánica de un ácido percarboxílico. Los diésteres de propilenglicol se emplean como disolventes para los polímeros o como inhibidores inocuos para el crecimiento de bacterias (patente US 2 446 505).

Ya se conoce desde hace tiempo el epoxidar el propileno con ayuda de un ácido percarboxílico a óxido propilénico (Prileshajew, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4811 (1909). Un nuevo resumen sobre esta reacción la da D. Swern en "Organic Peroxides", Wiley Interscience 1971, volumen 2, páginas 355 hasta 533, especialmente página 375 hasta 378. El ácido percarboxílico se emplea generalmente en forma de una solución orgánica para la epoxidación del propileno (D. Swern, loc. cit. página 377, líneas 28-29). En esta reacción para la obtención de óxido propilénico a partir de propileno se forman fácilmente cantidades considerables de productos secundarios, tales como propilenglicol, monoéster de propilenglicol y diéster de propilenglicol. Esto vale especialmente cuando en la solución de ácido percarboxílico orgánico está presente agua, un ácido carboxílico (por lo general el ácido carboxílico correspondiente al ácido percarboxílico) o ácidos minerales (por ejemplo, patente US 3 350 422, columna 2, líneas 5 a 11; así como publicación alemana DOS 1 923 392, página 2, líneas 19 a 25).

Estas mezclas que fomentan la formación de los mencionados productos secundarios son generalmente inevitables en las soluciones de ácido percarboxílicos orgánicos empleados para la epoxidación. El agua está siempre presen-

te, por ejemplo, por la obtención del ácido percarboxílico. Así existe, por ejemplo, una posibilidad para la obtención de ácido peracético o ácido perpropiónico como solución en un disolvente orgánico inerte, por ejemplo, en acetato de etilo o acetona, en la oxidación de acetaldehído o bien propionaldehído (patente alemana 1 201 324) donde se forman distintos productos secundarios, entre otros también agua (N.A. Sokolowa et al., Zh. Fiz. Khim 35, página 850 (1961) o bien Russian Journal of Physical Chemistry, volumen 35, (1961) páginas 415 - 419, especialmente página 415, columna derecha, último párrafo.

Si el ácido percarboxílico se prepara de peróxido de hidrógeno y del correspondiente ácido carboxílico, se obtienen por lo general soluciones de ácido percarboxílico que asimismo contienen agua y frecuentemente también ácidos minerales.

Por ejemplo, según el procedimiento de la publicación alemana DAS 1 043 316 se obtiene una solución de ácido percarboxílico que contiene todo el catalizador necesario para la reacción de los ácidos percarboxílicos con peróxido de hidrógeno. En detalle, consiste el procedimiento en hacer reaccionar ácido acético o propiónico con peróxido de hidrógeno acuoso en presencia de ácido sulfúrico en un disolvente no miscible con agua y separar al mismo tiempo por destilación azeotrópica el agua de la solución y una parte del agua formada durante la reacción. La solución orgánica del ácido percarboxílico que así se forma contiene aquí el catalizador ácido empleado en la reacción, por ejemplo, ácido sulfúrico (publicación alemana 1 043 316, ejemplo 1).

Otra vía para la obtención de soluciones orgánicas

de ácidos percarboxílicos a partir de ácidos carboxílicos y peróxido de hidrógeno consiste en hacer reaccionar un ácido carboxílico correspondiente en presencia de un catalizador ácido con peróxido de hidrógeno en solución acuosa, y extraer la mezcla de reacción formada a continuación con un disolvente orgánico. Un procedimiento de este tipo se describe, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2 141 152 según el cual una solución orgánica de ácidos percarboxílicos con 2 hasta 4 átomos de carbono se obtiene por reacción del correspondiente ácido carboxílico con peróxido de hidrógeno acuoso y ulterior extracción con un hidrocarburo o con un hidrocarburo clorado. Las soluciones de ácido percarboxílico así obtenidas contienen un 0,8 hasta 4,1 % de agua (publicación alemana DOS 2 141 156, ejemplo 2).

Es evidente que en tales procedimientos de extracción se obtienen soluciones orgánicas de ácidos percarboxílicos, que contienen agua y, en caso de que en la solución de partida a extraer estuviese presente un catalizador ácido soluble, también un catalizador ácido. Naturalmente también estarán siempre presentes residuos de ácido carboxílico sin reaccionar.

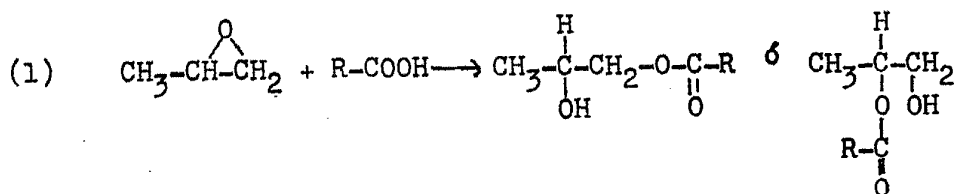
Para evitar que al emplear tales soluciones orgánicas de ácidos percarboxílicos para la epoxidación de propileno a óxido propilénico la formación implicada por la presencia de agua, de un ácido carboxílico y de ácidos minerales de los productos secundarios propilenglicol, monoéster de propilenglicol y diéster de propilenglicol en todo lo posible ya se ha intentado por una parte eliminar lo más ampliamente posible las mezclas de agua y ácido mineral que fomentan la formación de estos productos secundarios;

por otra parte, se han seleccionado las condiciones técnicas de procedimiento en la reacción y en la elaboración de la mezcla de reacción, de manera que se supriman en todo lo posible estas reacciones secundarias.

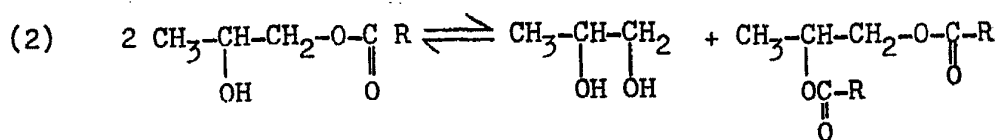
5                    Para lograr la libertad de agua deseada en las soluciones de ácido percarboxílico se ha propuesto la deshidratación azeotrópica (publicación alemana DOS 2 141 156). Se ha de señalar, sin embargo, que la libertad de agua exigida en las soluciones de ácido percarboxílico no es posible sin un gasto considerable. Así se dice, por ejemplo, 10 en la publicación alemana DOS 1 618 625, página 3, último párrafo, hasta la página 4, primera línea: "Es deseable emplear una mezcla de reacción anhidro, pero la obtención de soluciones de ácido performico con menos de un 0,3 % de agua, 15 no es fácil ni económicamente justificable. Se da preferencia al empleo de una mezcla de reacción que contenga sólo una cantidad pequeña de agua".

                   También se logra inhibir la formación de los mencionados productos secundarios mediante una amplia exclusión 20 de agua y ácido mineral en la reacción de epoxidación de propileno y ésto hasta un cierto grado (publicación alemana DOS 1 618 625, página 5, líneas 10 - 14), pero las reacciones secundarias que conducen a propilenglicol, monoéster de propilenglicol y diéster de propilenglicol no se pueden evitar en su totalidad. Por ejemplo, según el ejemplo 3 de la 25 publicación alemana DOS 1 618 625 asciende el rendimiento en óxido propilénico, referido al ácido percarboxílico consumido, sólo a un 85 %. La razón para ello consiste en que, por una parte, las soluciones orgánicas de ácido percarboxílico por lo general no se pueden emplear absolutamente anhidro 30

dro en la epoxidación y, por otra parte, también bajo una exclusión total de agua y de ácido mineral en la epoxidación, el ácido carboxílico correspondiente al ácido percarboxílico, que necesariamente se forma en el transcurso de la reacción, se puede sumar bajo abertura del anillo oxiránico en el óxido propilénico, tal y como se ha representado en la ecuación (1), donde R significa un resto hidrocarburo.



10 El monoéster glicólico que se forma en esta apertura del anillo del óxido propilénico puede seguir reaccionando consigo mismo a propilenglicol y diéster de propilenglicol, como representado en la siguiente ecuación (2):



15 Como es sabido, se presenta en esta reacción un equilibrio entre el monoéster glicólico por una parte y el glicol y diéster de glicol, por otra parte, (publicación alemana DOS 2 425 844, páginas 8 y 9).

De las ecuaciones (1) y (2) se desprende que siempre se ha de contar con una mezcla de propilenglicol, monoéster de propilenglicol y diéster de propilenglicol como productos secundarios en la obtención de óxido propilénico a partir de propileno y ácido percarboxílico, también cuando se trabaje con soluciones de ácido percarboxílico muy puras.

También las condiciones técnicas de procedimiento en la reacción influyen la formación de los mencionados productos secundarios y no han faltado esfuerzos para seleccionar las condiciones en la realización industrial del procedimiento, para que se evite lo más posible la formación de productos secundarios.

En la patente británica 1 105 261 se propone para ello el emplear para la realización de la reacción de una solución de ácido peracético no acuosa con propileno unas secuencias de lazos de reacción cerrados, en los cuales se evita ampliamente una mezcla del producto de reacción con las sustancias de partida. Pero también bajo estas condiciones se forman 2,5 moles-% de monoacetato de propilenglicol y otros 2,5 moles-% de otros productos secundarios de punto de ebullición más alto (patente británica 1 105 261, página 3, líneas 63 a 68).

En el procedimiento de la publicación alemana DOS 1 923 392 se quiere lograr la reducción de la formación de productos de reacción secundarios introduciendo el propileno en el sistema de reacción (una solución de ácido peracético) en forma de burbujas empleándose un sistema de reacción compuesto de un número múltiplo de zonas de reacción (prácticamente una columna de burbujas de varias etapas). Pero tampoco aquí se logra evitar totalmente la forma-

ción de los mencionados productos secundarios (publicación alemana DOS 1 923 392, página 14, líneas 19 y 20).

Los productos secundarios glicólicos y éster glicólicos mencionados se forman, sin embargo, no sólo en la reacción entre propileno y el ácido percarboxílico, sino que se pueden formar también durante la elaboración de la mezcla de reacción que contiene el óxido propilénico (por ejemplo, publicación alemana DOS 2 013 877, página 3, líneas 9 hasta 16).

Para evitar ampliamente esta incrementada formación de productos secundarios en la elaboración se alimenta según el procedimiento de la patente alemana 1 802 241 una mezcla de epoxidación que contiene un óxido propilénico, propileno, ácido acético, un disolvente y los productos secundarios en forma continua a una primera columna de destilación, donde el propileno y el óxido propilénico se destilan a través de la cabeza, y después se alimenta a una segunda destilación para separar el óxido propilénico y el propileno. Del pie de la primera columna de destilación se pueden recuperar por nueva destilación el disolvente y el ácido acético, obteniéndose como residuo productos secundarios de punto de ebullición más alto, tales como propilenglicol, monoacetato de propilenglicol y acetatos de polipropilenglicol, que, en caso dado, provienen de la epoxidación, parcialmente se han formado durante la destilación por reacciones secundarias. Según el ejemplo 1 y 3 de la patente alemana 1 802 241 se obtienen 4,4 hasta 6,2 % en peso de tales productos secundarios éster de alto punto de ebullición, referido al óxido propilénico empleado en la destilación (patente alemana 1 802 241, columna 3, líneas 2 y 3;

columna 4, líneas 24 a 26, así como columna 2, línea 28 a 41).

5 El problema de la formación de propilenglicol, monoéster de propilenglicol y diéster de propilenglicol en la obtención de óxido propilénico a partir de propileno con ayuda de un ácido percarboxílico se puede resumir en el sentido de que la formación de los productos secundarios mencionados se puede inhibir mediante el empleo de una solución orgánica absolutamente libre de agua y libre de ácidos minerales de un ácido percarboxílico y por la selección de 10 condiciones técnicas de procedimiento durante la reacción y en la ulterior elaboración de la mezcla de reacción que contiene el óxido propilénico, pero que no se puede evitar totalmente. Como las instalaciones de óxido propilénico por 15 regla general representan unidades de fabricación muy grandes, puede representar la obtención, también de unos porcentajes muy reducidos, de una mezcla de propilenglicol, monoéster de propilenglicol y diéster de propilenglicol, por ejemplo, de un 1 a 3 moles-% de la cantidad de óxido 20 propilénico, una cantidad absoluta tan considerable que su elaboración y ulterior aplicación presentan dificultades. Especialmente desventajoso es aquí el que se trate siempre de una mezcla de los tres productos secundarios mencionados que se derivan del propilenglicol y no de una obtención de 25 productos como mínimo ampliamente unitario.

30 Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de dicarboxilatos de propilenglicol en la obtención de óxido propilénico por reacción de propileno con una solución de un ácido percarboxílico en un disolvente orgánico, cuyo punto de ebullición es inferior al del ácido carboxílico, que corresponde al ácido percarboxílico empleado

como agente de epoxidación, y que es superior al del óxido propilénico, separación destilativa de la mezcla de reacción conteniendo esencialmente óxido propilénico, el ácido carboxílico correspondiente al ácido percarboxílico empleado como agente de epoxidación y de uno o varios de los productos secundarios propilenglicol, monocarboxilato de propilenglicol y dicarboxilato de propilenglicol así como propileno y el disolvente orgánico en una parte conteniendo óxido propilénico y propileno y una parte conteniendo el ácido carboxílico, los mencionados productos secundarios y el disolvente orgánico, y ulterior descomposición de estas partes en los distintos componentes por destilación, caracterizado porque la parte que contiene el ácido carboxílico, uno o más de los productos secundarios propilenglicol, monocarboxilato de propilenglicol y dicarboxilato de propilenglicol y el disolvente orgánico se destila en una columna a presiones de 1,5 hasta 6 bar y con un tiempo de residencia en el pie de la columna de 10-90 minutos, retirándose como producto de cabeza el disolvente orgánico y el ácido carboxílico y el correspondiente dicarboxilato de propilenglicol como producto del pie de la columna, y del cual en forma en sí conocida se aísla el dicarboxilato de propilenglicol.

El procedimiento de la presente invención se puede emplear en la obtención de óxido propilénico por reacción con propileno con soluciones de los más distintos ácidos percarboxílicos, es decir, para la obtención de los dicarboxilatos de propilenglicol correspondientes, en cada caso, a los distintos ácidos percarboxílicos. Por ejemplo, se pueden emplear los ácidos percarboxílicos mencionados en D. Swern "Organic Peroxides", volumen 1, capítulo 6, páginas

313 y siguientes. Son especialmente adecuados los ácidos percarboxílicos con 1 hasta 4 átomos de carbono. En detalle, son de mencionar los ácidos perfórmico, peracético, perpropiónico y los ácidos perbutíricos. En especial son adecuados el ácido peracético, perpropiónico y perisobutírico. Pero también son adecuados los ácidos percarboxílicos que están sustituidos, por ejemplo, por cloro, flúor, un grupo nitro o alquilo. En detalle, sean mencionados como ejemplo el ácido monofluorperacético, trifluorperacético, 1-fluoretanpercarboxílico, 2-cloroetanpercarboxílico-1, 2-fluorpropanpercarboxílico-1, 1-fluorpropanpercarboxílico-1, 3-fluorpropanpercarboxílico, 2-cloropropanpercarboxílico-2. También entran en consideración los perácidos aromáticos, tales como el ácido perbenzóico, p-nitrobenzóico y el monoperácido ftálico. Con especial preferencia se emplea ácido perpropiónico.

Como disolventes para los perácidos son fundamentalmente adecuados todos los compuestos esencialmente inertes bajo las condiciones de reacción con un punto de ebullición que sea superior al del óxido propilénico e inferior al del ácido carboxílico que corresponde al ácido percarboxílico empleado. Por lo general, se encuentra el punto de ebullición del disolvente por encima de los 37°C. El límite superior del punto de ebullición de un disolvente adecuado se encuentra, por lo general, en unos 220°C. Sin embargo, en casos individuales también se puede emplear un disolvente con un punto de ebullición aún mayor. En la mayoría de los casos se encuentra el punto de ebullición del disolvente empleado para el ácido percarboxílico en la zona entre 40 hasta 150°C, por ejemplo, entre 60 y 120°C.

Como disolventes adecuados sean mencionados: los

5 hidrocarburos, tales como los alcanos con 5 a 10 átomos de carbono, cicloalcanos tales como ciclohexano, metilciclohexano o etilciclohexano, los hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, clorobenceno o  
10 diclorobenceno, los hidrocarburos clorados, tales como cloruro metilénico, cloroformo, 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano o clorobenceno, los ésteres de los ácidos carboxílicos conteniendo 1 a 4 átomos de carbono con alcoholes que llevan 1 a 5 átomos de carbono, tales como formiato de etilo, formiato de propilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, propionato de metilo, propionato de etilo, butirato de metilo, butirato de etilo o isobutirato de etilo. Disolventes especialmente adecuados son cloroformo, cloruro metilénico, acetato de metilo, acetato de etilo y benceno. Con preferencia se emplea el benceno.

20 Para la realización de la reacción de epoxidación dentro del margen del procedimiento de la presente invención se pueden emplear también las soluciones de los ácidos percarboxílicos en una mezcla de disolventes. También es posible hacer accesibles para el procedimiento las soluciones de ácidos percarboxílicos en un disolvente menos adecuado para la epoxidación de propileno, por ejemplo, trisocetilfosfato, mediante adición de un disolvente más adecuado para el procedimiento.

25 La concentración del ácido percarboxílico en la solución orgánica puede variar entre amplios límites. Hacia arriba está limitada por el peligro de explosión de tales soluciones según aumenta la concentración de ácido percarboxílico. Concentraciones usuales, son, por ejemplo, 5 a  
30

50 % en peso de ácido percarboxílico. Convenientemente se mezcla la solución de ácido percarboxílico con un estabilizador. Son adecuados, por ejemplo, los ácidos fosforosos parcialmente esterificados o sus sales, por ejemplo,  $\text{Na}_5$ -  
5 (2-etilhexil)<sub>5</sub>-(P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>2</sub>. La cantidad de estabilizador se encuentra, frecuentemente, en 50 hasta 500 mg/kg de solución de ácido percarboxílico; en la mayoría de los casos es de 80 hasta 160 mg/kg.

La reacción entre propileno y el ácido percarboxílico orgánico se puede realizar según los métodos usuales.  
10 Se puede trabajar en fase líquida homogénea. Pero también se puede emplear una mezcla de reacción heterogénea (por ejemplo, gaseosa/líquida). Se trabaja a presión normal o también a presiones más elevadas hasta, por ejemplo,  
15 50 bar. Un margen de presión adecuado es de 2 a 30 bar. La temperatura de reacción asciende, por lo general, a 0 - 120°C, preferentemente 20 a 100°C.

La proporción molar entre propileno y ácido percarboxílico se puede variar entre amplios márgenes. Es conveniente emplear el propileno en exceso. Se trabaja, por  
20 ejemplo, con un exceso en propileno de 0,01 hasta 8,00 moles, referido al ácido percarboxílico.

Como sistema reactor para la reacción de propileno con los ácidos percarboxílicos se pueden emplear todos  
25 los dispositivos usuales, tales como calderas provistas de agitador o reactores de tubos de las más distintas dimensiones con respecto a diámetro y longitud. También se puede emplear una cascada de las más distintas unidades rectoras, por ejemplo, de calderas, reactores de serpentín o serpentines de reacción, por ejemplo, con 2 a 10 unidades.  
30

Por lo general, se efectúa la reacción de manera que se reaccione lo más ampliamente posible el ácido per-carboxílico.

5 La composición de la mezcla obtenida en la reac-  
ción puede oscilar asimismo entre amplios límites. El con-  
tenido en óxido propilénico asciende, por ejemplo, a 1-50  
% en peso, preferentemente a un 3-25 % en peso. La concen-  
tración en ácido carboxílico, que corresponde al ácido per-  
carboxílico empleado, puede ascender, por lo tanto, asimis-  
10 mo a un 1 hasta 50 % en peso, preferentemente un 3 a 30 %  
en peso. El contenido en productos secundarios propilengli-  
col, monoéster de propilenglicol y/o diéster de propilengli-  
col, puede ascender, como se desprende de las descripciones  
de los procedimientos hasta ahora conocidos, en dependencia  
15 de la pureza (contenido en agua, ácido mineral y ácido car-  
boxílico) y de las condiciones de reacción hasta aproxima-  
damente 25 moles-% de la cantidad de óxido propilénico for-  
mada. Sin embargo, es sin más posible, en caso dado median-  
te adición de agua o ácido mineral, obtener una proporción  
20 aún mayor de estos productos secundarios. Por lo general,  
se seleccionan las condiciones de la reacción, sin embargo,  
de manera que se forme la cantidad inevitable de estos pro-  
ductos secundarios. Frecuentemente ascienden éstos a un 1 -  
10, en la mayoría de los casos a 2-5 moles-% de la cantidad  
25 de óxido propilénico formado. La cantidad de disolvente  
asciende, por lo general, a 20 - 90 % en peso, pero en ca-  
sos especiales estos límites se pueden sobrepasar en exceso  
o en defecto. En la mezcla de reacción está contenido pro-  
pileno, correspondiente a su solubilidad, por lo general  
30 aún sin reaccionar.

La elaboración de la mezcla de reacción por des-

tilación se efectúa, por lo general, extrayéndose en una primera destilación propileno y óxido propilénico conjuntamente de la cabeza de la columna, obteniéndose el disolvente, el ácido carboxílico así como los productos secundarios que se derivan del propilenglicol, como fase en el pié de la columna. También se puede proceder extrayendo una parte del disolvente con el propileno y el óxido propilénico a través de la cabeza. Por separación del producto obtenido en la cabeza, que esencialmente contiene propileno, óxido propilénico y, en caso dado, disolvente, se obtiene en forma conocida el óxido propilénico bajo separación de los demás componentes.

El producto del pié de la primera destilación que contiene el ácido carboxílico, el disolvente y los productos secundarios que se derivan del propilenglicol, se destila según la presente invención de nuevo a una presión de 1,5 a 6 bar y un tiempo de residencia medio de 10 a 90 minutos en el pié de la columna, extrayéndose como producto de cabeza el disolvente orgánico y el ácido carboxílico y el correspondiente dicarboxilato de propilenglicol como producto del fondo de esta segunda columna de destilación. Preferentemente asciende la presión en la columna de destilación a 2,5 - 4 bar, con especial preferencia a 2,8 - 3,2 bar. Por lo general, asciende la temperatura del pié de la columna a unos 130 - 250°C, preferentemente 150 - 220°C, con especial preferencia 160 - 190°C. La temperatura de la cabeza de la columna está determinada asimismo por la presión y además por el punto de ebullición del disolvente. En la mayoría de los casos asciende la temperatura en la cabeza de la columna hasta unos 160°C, preferentemente entre

100 y 140°C.

5 Por lo general, se diseña la columna de fraccionamiento, de manera que en la cabeza de la columna de destilación se obtenga disolvente ampliamente puro. Pequeñas cantidades de ácido carboxílico, por ejemplo, menos de un 1 % en peso, resultan posibles. Convenientemente se seleccionan las condiciones, de manera que esté contenido menos de un 0,3 % en peso, preferentemente menos de un 0,1 % en peso de ácido carboxílico en el producto de cabeza.

10 En la realización de la destilación según la presente invención se forma, en lugar de la mezcla de productos secundarios propilenglicol/monoéster de propilenglicol/diéster de propilenglicol prácticamente exclusivamente dicarboxilato de propilenglicol. El agua de esterificación  
15 que se presenta en esta reacción se extrae junto con el disolvente a través de la cabeza de la columna y se condensa. Una parte del condensado se agrega convenientemente después de separar el agua como reciclado a la columna. La proporción de reciclado asciende, por lo general, a 0,2 hasta 10,  
20 preferentemente 0,3 hasta 5, con especial preferencia 0,5 - 2,0.

25 En el pié de la columna se presenta además de diéster de propilenglicol el ácido carboxílico. Adicionalmente estarán presentes, en caso dado, reducidas cantidades de disolvente así como de componentes de punto de ebullición más alto. La cantidad en disolvente asciende, por ejemplo, a menos de un 1 % en peso, en la mayoría de los casos a menos de un 0,3 % en peso.

30 Para dirigir la formación de productos secundarios lo más completamente posible en dirección de dicarboxilato

de propilenglicol se precisa, por lo general, un tiempo de residencia medio de como mínimo 10 minutos. En la mayoría de los casos es suficiente un tiempo de residencia de 90 minutos. En muchos es conveniente un tiempo de residencia medio de 20 a 40 minutos.

Como unidad evaporadora para la columna de destilación son adecuados todos los dispositivos industriales generalmente empleados. Convenientemente se emplean ebulliciones o evaporadores de circuito. Como columnas se pueden emplear las unidades de fraccionamiento conocidas, tales como columnas de fondos o columnas de cuerpos de relleno.

Al material del pié de la columna se le ha de prestar especial atención debido a las propiedades corrosivas de los ácidos carboxílicos. La solución de este problema es conocido. Materiales adecuados son aceros inoxidables, que además de hierro esencialmente contengan cromo y níquel. Como aceros inoxidables sea mencionado, por ejemplo, un material de la denominación DIN 1.4571, que además de hierro contiene 17,5 % en peso de cromo, 11,5 % en peso de níquel, 2,25 % en peso de molibdeno así como hasta un 2 % en peso de manganeso, hasta un 1 % en peso de silicio, hasta un 0,1 % en peso de carbono y reducidas cantidades de titanio, o un material que además de hierro contiene un 25 % en peso de cromo, 25 % en peso de níquel, 2,25 % en peso de molibdeno y hasta un 2 % en peso de manganeso, hasta un 1 % en peso de silicio, hasta un 0,06 % en peso de carbono, así como reducidas cantidades de titanio y que se designa según DIN con el número 1.4577. Asimismo es adecuado un material que según DIN se designa con el número 24812 y que además de níquel contiene un 16 % en peso de molibdeno y un 16 % en

5 peso de cromo o un material que se denomina DIN 1.4439 y que además de hierro contiene 16,5 hasta 18,5 % en peso de cromo, 12,5 hasta 14,5 % en peso de níquel, 4 hasta 5 % en peso de molibdeno así como 0,12 hasta 0,22 % en peso de nitrógeno, y hasta 0,04 % en peso de carbono, hasta 0,1 % en peso de silicio, hasta 2 % en peso de manganeso, hasta 0,03 % en peso de fósforo y hasta 0,02 % en peso de azufre.

10 Sorprendentemente no es necesario agregar en la destilación catalizadores de esterificación. Sin embargo, se pueden agregar también pequeñas cantidades de catalizador de esterificación. Como catalizadores se pueden agregar, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico o ácidos sulfónicos.

15 La mezcla de ácido carboxílico y diéster de propilenglicol, que se obtiene como producto en el pie de la columna de destilación al realizar el procedimiento de la presente invención, se puede separar fácilmente en los distintos componentes. Por lo general, se separa por destilación en una nueva destilación el ácido carboxílico del dicarboxilato. El dicarboxilato de propilenglicol se puede someter entonces en forma conocida a una purificación fina, por ejemplo, por destilación en vacío, hasta la pureza deseada.

25 En una forma de ejecución especial del procedimiento de la presente invención se emplea, por ejemplo, para la epoxidación del propileno una solución bencénica conteniendo aproximadamente un 15 a 25 % en peso de ácido perpropiónico. El contenido en agua de esta solución se encuentra en un 0,1 hasta 2 % en peso. Se hace reaccionar la solución de ácido perpropiónico en benceno con propileno

30

en una proporción molar entre ácido perpropiónico y propileno de 1 : 2 hasta 3 a una temperatura de 60 hasta 80°C y a una presión de 6 a 12 bar. Como reactor se emplean, por ejemplo, 3 calderas provistas de agitador, conectadas en cascada, en las que se hace reaccionar con un tiempo de residencia de 1,5 a 3 horas. Aquí se desarrolla la transformación del ácido perpropiónico en un 98 hasta 100 %. La selectividad de la reacción para el óxido propilénico se encuentra en un 90 hasta 98 %. Referido a la cantidad de óxido propilénico se forman aproximadamente 1 a 6 moles-% de propilenglicol, monopropionato de propilenglicol y dipropionato de propilenglicol. La composición de la mezcla de reacción se encuentra en aproximadamente un 8 - 12 % en peso de óxido propilénico, 1 - 5 % en peso de propileno, 20 - 35 % en peso de ácido propiónico y 0,15 a 0,8 % en peso de propilenglicol, monopropionato de propilenglicol y dipropionato de propilenglicol; el resto es benceno.

La elaboración destilativa comienza con una separación en un producto de cabeza conteniendo aproximadamente un 30 a 50 % de benceno, de óxido propilénico y propileno y en un producto de pié que contiene el resto del benceno, el ácido propiónico y los productos secundarios derivados del propilenglicol. Este extracto del pié de esta columna de destilación se traslada a una segunda columna de fraccionamiento dotada de evaporador de circuito y de un condensador con separador de fases. A una presión de 2-3 bar se destila el benceno por la cabeza, separándose del condensado el agua de esterificación. La fase superior del condensado pasa parcialmente como reciclado a la columna. La proporción de reciclado se encuentra en un 0,5 hasta 2. Como producto

del pié de la columna se obtiene una solución de aproximadamente un 1 hasta 10 % en peso de dipropionato de propilenglicol en ácido propiónico.

5 En una ulterior columna de destilación se separa a una presión de 100 hasta 400 Torr el ácido propiónico por la cabeza. El dipropionato de propilenglicol que aquí se obtiene como producto del fondo se obtiene en una columna de fraccionamiento fino, dotada de un evaporador de capa delgada con una pureza superior al 99 %. Se puede volver a  
10 emplear directamente.

La ventaja del procedimiento de la presente invención consiste en que en la obtención de óxido propilénico a partir de propileno y de un ácido percarboxílico bajo unificación de los productos secundarios que se derivan del  
15 propilenglicol se obtiene el dicarboxilato de propilenglicol correspondiente al ácido percarboxílico sin ningún gasto adicional especial. De esta manera se suprime también el problema de la separación y/o el ulterior empleo adecuado de la mezcla de productos secundarios, obtenidas en los procedimientos hasta ahora conocidos de propilenglicol y ésteres de ácido propilenglicol carboxílicos.  
20

#### Ejemplo

En un sistema de reacción se expoxidan por hora  
7,4 kg de propileno purísimo (= 175,8 moles/hora) con  
25 68,27 kg de una solución bencénica de ácido perpropiónico (20,48 % en peso = 155,2 moles/hora), que además contiene 12,67 % en peso de ácido propiónico, 0,16 % en peso de peróxido de hidrógeno, menos de un 0,1 % en peso de agua y 200 mg/kg de una sal sódica de un ácido polifosfórico parcialmente esterificado con estabilizador.  
30

El exceso en propileno, referido al empleo de ácido perpropiónico, asciende a 13,3 moles-%. El sistema de reacción se compone de dos reactores de serpentín conectados en serie y un tubo de residencia conectado a continuación. La reacción se efectúa a una presión de 4 bar. El propileno se alimenta totalmente al primer reactor de serpentín. En los dos reactores de serpentín asciende la temperatura de reacción a 65°C y el tiempo de residencia medio de la mezcla de reacción, en cada caso, aproximadamente a 45 minutos. En el tubo de residencia asciende la temperatura de reacción a 70°C y el tiempo de residencia medio de la mezcla de reacción aproximadamente a 70 minutos. El ácido perpropiónico está reaccionado a la salida del segundo reactor de serpentín en aproximadamente un 90 %, después del tubo de residencia se ha alcanzado una transformación de un 99,8 %. La mezcla de reacción contiene entonces en promedio 1,16 % en peso de propileno, 11,8 % en peso de óxido propilénico, 26,5 % en peso de ácido propiónico y aproximadamente 0,2 % en peso de monopropionato de propilenglicol además del disolvente benceno.

Esta mezcla de reacción se destensa directamente en una columna de destilación (I), donde se separa el propileno, la totalidad del óxido propilénico y aproximadamente un 10 % del benceno como destilado. Este destilado se separa en una columna de destilación (II) en sus componentes propileno, óxido propilénico (8,91 kg/hora, al 99,9 % = 98,7 %, referido al ácido perpropiónico empleado) y benceno como producto del pié.

El producto del pié de la columna (I) se reúne con el producto del pié de la columna (II) y se alimenta a una columna de destilación (III). Las corrientes de produc-

to reunidas contienen en promedio 30,5 % en peso de ácido propiónico, 69,1 % en peso de benceno, aproximadamente 0,2 % en peso de monopropionato de propilenglicol, así como reducidas cantidades de propilenglicol y dipropionato de propilenglicol.

La columna de destilación (III) es una columna de cuerpos de relleno (longitud = 6 m, diámetro = 150 mm), que está dotado de un evaporador de circuito, un condensador y un separador para la separación de fases del destilado en la cabeza de la columna. La entrada se efectúa por el centro de la columna. Con una presión de 2,6 bar, un tiempo de residencia de 80 minutos en el fondo de la columna, una temperatura en el fondo de 180°C, una temperatura en la cabeza de la columna de 116°C y una proporción de reciclado de aproximadamente 1,0 se obtienen, por hora, 45,5 kg de benceno (con un 0,11 % en peso de ácido propiónico y 0,09 % en peso de agua). En el plazo de 24 horas se obtienen en el separador 0,5 kg de fase acuosa, que contiene aproximadamente un 5 % en peso de ácido propiónico.

El producto del pie de la columna, que contiene aproximadamente un 1 % en peso de dipropionato de propilenglicol se alimenta a una columna de destilación (IV) (columna de cuerpos de relleno, longitud=4m, diámetro = 150 mm). A una presión de 100 Torr, una temperatura en el pie de 170°C, una temperatura en la cabeza de la columna de 89°C y una proporción de reciclado de aproximadamente 0,2, se separan por destilación, por hora, 19,8 kg de ácido propiónico (aproximadamente al 99,8 %). Del fondo de esta columna se extraen por hora 0,25 kg de dipropionato de propilenglicol en bruto. Este se destila en cargas a través de

un evaporador de capa delgada con columna de cuerpos de relleno insertada (longitud = 2 m, diámetro = 100 mm) a 50 Torr, obteniéndose de 0,25 kg de producto en bruto 0,22 kg de dipropionato de propilenglicol en una pureza de aproximadamente un 98 %. Esta cantidad corresponde a un 0,75 %, referido al ácido perpropiónico empleado.

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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de dicarboxilatos de propilenglicol en la obtención de óxido propilénico bajo reacción de propileno con una solución de un ácido percarboxílico en un disolvente inerte, cuyo punto de ebullición es inferior al del ácido carboxílico, que corresponde al ácido percarboxílico empleado como medio de epoxidación, y superior al del óxido propilénico, separación destilativa de la mezcla de reacción conteniendo esencialmente óxido propilénico, el ácido carboxílico correspondiente al ácido percarboxílico empleado como agente de epoxidación y uno o varios de los productos secundarios propilenglicol, monocarboxilato de propilenglicol y dicarboxilato de propilenglicol, así como propileno y el disolvente orgánico, en una parte que contiene óxido propilénico y propileno, y una parte conteniendo el ácido carboxílico, los mencionados productos secundarios y el disolvente orgánico, y ulterior descomposición de estas partes en los distintos componentes

5 por destilación, caracterizado porque la parte que contiene el ácido carboxílico, uno o varios de los productos secundarios propilenglicol, monocarboxilato de propilenglicol y dicarboxilato de propilenglicol y disolvente orgánico se  
10 destila en una columna a presiones de 1,5 hasta 6 bar y un tiempo de residencia medio en el pié de la columna de 10 a 90 minutos, retirándose como producto de cabeza el disolvente orgánico y el ácido carboxílico y el correspondiente dicarboxilato de propilenglicol como producto de pié, del cual se aísla el dicarboxilato de propilenglicol en forma conocida.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se obtienen diésteres de propilenglicol de ácidos carboxílicos conteniendo 1 a 4 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque se destila a presiones de 2,5 a 4 bar y a una temperatura en el pié de la columna de 160 a 190°C.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque se obtiene dipropionato de propilenglicol.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como disolvente orgánico se emplea benceno.

25 6.- Procedimiento para la obtención de dicarboxilatos de propilenglicol, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 ABR. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT y  
DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-  
SCHEIDEANSTALT VORMALS  
ROESSLER.

GOMEZ ACEVEDO Y MOJER  
c. Firmador: L. García Fernández

