

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(19) ES	(11) NUMERO	456928	(10) A 1
	(21)		
	(22) FECHA DE PRESENTACION	17 MAR. 1977	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 26 11 423.8	18.3.76	Rep. Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C, C07D	

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE BUTENODIOL-DIESTERES.

(71) SOLICITANTE (S)
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
Dr. HANS-MARTIN WEITZ., Dr. ROLF PLATZ., Dr. JUERGEN HARTIG

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de diésteres de butenodiol, especialmente buteno-1-diol-3,4-diformiato y/o buteno-2-diol-1,4-diformiato o bien diacetato haciendo reaccionar butadieno y oxígeno molecular con un ácido carboxílico, especialmente ácido fórmico o ácido acético en presencia de un catalizador de metal noble. Esta reacción frecuentemente se denomina aciloxilación o acetoxilación, especialmente para el caso de emplear ácido acético.

La invención se refiere, además, a un procedimiento para la obtención de butanodiol y/o tetrahidrofurano (THF) a partir de buteno-2-diol-1,4-diésteres.

El procedimiento a que se refiere la invención está descrito, entre otros, en la memoria de patente estadounidense 3 755 423 y en la publicación de solicitud de patente alemana DOS 24 17 658. Los perfeccionamientos procesuales publicados hasta la fecha se referían esencialmente a los catalizadores apropiados y las disposiciones técnicas favorables.

Los butenodiol-diésteres son productos intermedios, entre otros, para la obtención de butanodiol-1,4, saponificándose el doble enlace olefínico antes o después de la hidrogenación de manera que se recupera el ácido carboxílico. Normalmente se recicla el ácido en varios pasos de elaboración.

Un problema de esta reciclación reside en que para mantener el equilibrio en la saponificación del butenodiol-diéster o bien butanodiol-diéster es preciso trabajar con un gran exceso de agua, y al fin y al cabo se obtiene una mezcla de reacción difícilmente separable de butanodiol y en caso dado THF, agua y p.ej. ácido acético. El comportamiento de ebullición poco ideal de las mezclas de agua/ácido acético es, como se sabe, el motivo para el elevado consumo de energía durante la separación. La invención se ha propuesto evitar dicha desventaja.

10

Encontróse ahora que la reacción de butadieno, oxígeno molecular y un éster de un ácido carboxílico con un alcohol de cadena corta en lugar del ácido carboxílico libre, preferentemente metilacetato, en presencia de un catalizador de metal noble, conduce a butenodiol-diésteres, cuando la reacción se realiza bajo condiciones, bajo las cuales tiene lugar una saponificación, es decir en presencia de un catalizador de saponificación y, como mínimo, 1 mol de agua por mol de butadieno a transformar, o cuando se saponifican los ésteres antes de la reacción. Por ácido carboxílico en el sentido de la invención se entenderá esencialmente el ácido fórmico y especialmente el ácido acético; los otros ácidos carboxílicos son menos recomendables sobre todo por razones económicas.

20

La saponificación se puede llevar a cabo antes de la reacción total o parcialmente; en este caso se realiza la reacción propia-

25

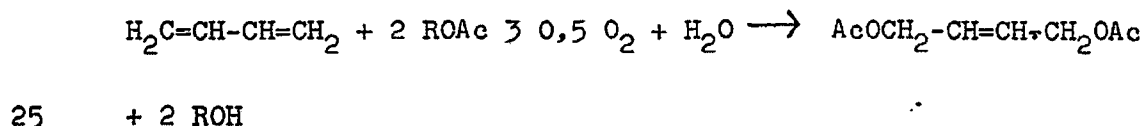
mente dicha (acetoxilación) con una mezcla, p. ej. aquella que corresponde al equilibrio de saponificación ácida del éster con el ácido carboxílico, el alcohol y el agua.

5 Ya que la saponificación representa una reacción de equilibrio, es recomendable efectuar la reacción de acetoxilación misma en presencia del catalizador ácido, del éster y agua. En este caso se consume el ácido carboxílico desplazando el equilibrio.

10 Empleando un catalizador de saponificación básico puede ser más ventajoso efectuar la saponificación separadamente p.ej. mediante un intercambiador de iones básico.

15 Sorprendentemente se observó que la acetoxilación también tiene lugar en un medio básico, lo que no se sabía hasta ahora.

Contrario a las indicaciones de la memoria de patente estadounidense 3 755 423, la reacción es insensible a la presencia de grandes cantidades de agua; sin embargo, por razones económicas es indeseable emplear grandes cantidades de agua. Por lo tanto se prefiere efectuar la reacción en presencia de una cantidad de agua que corresponde a la ecuación:



(a saber 1 mol de agua por mol de butadieno) o que no supere esta relación por más de 10 mol. Sin embargo, la viabilidad del procedimiento en principio no depende de la cantidad de agua; cantidades más grandes de agua actúan, como se sabe, en el sentido de un desplazamiento del equilibrio entre el alcohol, el ácido y el éster en favor del ácido cuando la saponificación se realiza en presencia de un catalizador ácido.

En vista de que el producto final más importante de la reacción de butadieno con ácido carboxílico y oxígeno es el butanodiol-1,4 o bien el tetrahidrofurano, la invención se refiere, además, a la obtención del butanodiol-1,4 y/o el THF, haciendo reaccionar el butadieno con oxígeno molecular y un éster carboxílico en presencia de un catalizador ácido y un catalizador de metal noble, hidrogenando el buteno-2-diol-1,4-diéster obtenido dando el butanodiol-diéster, y saponificando o bien eterificándolo de manera que se cierra el anillo, reciclándose el ácido recuperado. La invención consiste en este caso en que la saponificación del butanodiol-1,4-diéster se realiza en presencia de un alcohol alifático de cadena corta en forma de una reesterificación, y el alquiléster obtenido por la reesterificación (en caso dado después de una purificación) se recicla al proceso. El alcohol alifático se puede llevar por todas las etapas de reacción sin que estorbe. Naturalmente también se puede invertir el orden de hidrogenación y saponificación, es decir saponificar el butanodioldiacetato y luego hidrogenar el

butenodiol obtenido. Resulta ventajoso efectuar la reesterificación con un exceso estacionario de, por ejemplo, 1 a 10 moles del alcohol.

5 Si bien se sabe de la publicación de solicitud de patente alemana DOS 25 03 748 que la reacción de etileno, oxígeno y ácido acético en presencia de un catalizador también se puede realizar con la ayuda de metilacetato y agua cuando está presente un cocatalizador ácido, pero dicho procedimiento no se puede comparar con él  
10 de la invención, puesto que, entre otros, se emplea otro catalizador considerablemente más activo. La adición de cantidades más elevadas de agua y la hidrólisis previa producen en este procedimiento una reducción deseada de la velocidad de reacción. Sin embargo, no se emplea agua en esta reacción conocida, de manera que este  
15 procedimiento funciona en principio con cantidades catalíticas de agua.

El procedimiento se efectúa, en lo que respecta la adición oxidativa del ácido carboxílico al butadieno (acetoxilación) en presencia de catalizadores de metal noble. Por catalizadores de metal  
20 noble se entienden en el sentido de la invención los del grupo de los metales platinados, especialmente paladio y platino, que contienen adicionalmente otro metal, tal como selenio, telurio, antimonio o bismuto. La obtención y el empleo de los catalizadores  
25 se describen detalladamente en la literatura antes mencionada

que se cita como referencia.

5 El catalizador ácido que se necesita para la saponificación del alquiléster puede ser variado. Por ejemplo, se puede emplear una cierta cantidad de un producto de hidrólisis previa del éster o bien del ácido mismo que son solubles en la mezcla de reacción. También es posible emplear ácido mineral como catalizador.

10 También se pueden emplear catalizadores ácidos sólidos, p. ej. óxidos de aluminio ácidos, ácidos silícicos, ácidos fosfóricos sólidos (adsorbidos sobre un portador) e intercambiadores de iones especiales con grupos ácidos activos, entre los cuales se destacan sobre todo los ácidos poliestirenosulfónicos.

15 Resulta especialmente favorable emplear copolimerizados de estireno-divinilbenceno macroreticulares con una cantidad de grupos de ácido sulfónico (capacidad iónica de  $H^+$ ) de 1,75 mVal/ml. Estos copolimerizados poseen un tamaño de grano de p.ej. 0,4 a 20 0,5 mm, un peso específico aparente de 800 g/l y son bien estables a la oxidación. Estos catalizadores se obtienen polimerizando los monómeros en determinados disolventes en los cuales se disuelven los polímeros.

25 Es asimismo posible utilizar óxidos de aluminio; el valor pH de

una solución acuosa al 10% de estos óxidos de aluminio asciende por ejemplo a 4, siendo apropiado un tamaño de grano de 0,05 a 0,15 mm.

5 Como catalizadores básicos entran en consideración los intercambiadores de iones básicos, los hidróxidos de amonio y de álcali cuaternarios, los carbonatos alcalinos y las sales de sustancias alcalinas que por hidrólisis reaccionan en forma básica con ácidos carboxílicos; el álcali también se puede agregar en forma de alcoholatos alcalinos. En el sentido anterior se prestan como 10 álcali sodio y potasio.

Dependiendo de la técnica procesual empleada se suspenden catalizadores sólidos (de hidrólisis) junto con catalizadores de metal noble (sólidos) en la mezcla de reacción, se disponen como lecho 15 mezclado o separadamente del espacio de reacción propiamente dicho. Por la presencia del oxígeno molecular puede ser ventajoso colocar los intercambiadores de iones orgánicos, sólidos en un espacio de reacción separado en la reacción de acetoxilación; en la mayoría 20 de los casos se prefiere colocar el catalizador en el mismo espacio de reacción.

Se elige una cantidad o bien concentración de catalizador tal que la velocidad de hidrólisis del éster sea mayor o al menos igual que 25 la velocidad de la acetoxilación. En caso del metilacetato, por

ejemplo, equivale a una concentración de 8 a 300 m equivalentes de ácido por mol de éster transformado y hora, es decir en vista de las velocidades de reacción factibles de la reacción principal bastará un grado de acidez de entre 0,1 y 3 normal o bien una  
5 cantidad correspondiente de catalizador ácido, sólido.

La temperatura de acetoxilación es la usual y asciende p. ej. a 60 hasta 120°C. Por la volatilidad del butadieno y oxígeno se aplica generalmente una presión de entre atmosférica y 200 bares. En  
10 lugar del oxígeno pueden emplearse mezclas gaseosas conteniendo oxígeno, p. ej. aire. La reacción se puede efectuar en ausencia de una fase gaseosa, p. ej. exclusivamente con oxígeno y butadieno disueltos. Se obtienen conversiones de 600 g de diéster por 1000 g de catalizador y hora.

15

En caso del butenodiol-diacetato éste consta normalmente de una mezcla isómera; empleando los catalizadores apropiados, la mezcla contiene p. ej. un 10% de buteno-1-diol-3,4-diacetato (vinil-glicoldiacetato) y un 90% de una mezcla cis-trans isómera de  
20 buteno-2-diol-1,4-diacetato. La mezcla de los 1,4-diacetatos se somete generalmente a la hidrogenación y se saponifica dando butanodiol o bien THF.

Puesto que la mezcla de reacción hidrogenada suele llevar consigo  
25 cantidades en alcohol suficientes para una esterificación, éstas

se pueden utilizar en un desarrollo ulterior de la invención para recuperar el alquiléster. Convenientemente se procede de tal forma que se calienta la mezcla de reacción hidrogenada junto con el alcohol en suspensión acuosa y en presencia de un catalizador de reesterificación y se destila el alquiléster de punto de ebullición relativamente bajo. Dependiendo de las condiciones procesuales se obtiene p. ej. butanodiol-1,4 y/o tetrahidrofurano como solución acuosa, a base de los cuales se pueden obtener los productos puros en la forma acostumbrada. Los alquilacetatos inferiores forman un azeotropo con el agua que contiene aprox. entre 5 y 10% de agua. Esto resulta ventajoso para el método procesual que se pretende seguir; como se mencionó anteriormente se requiere agua para la acetoxilación, por lo que según la invención se prefiere el metilacetato y etilacetato. Los ésteres fórmicos en principio también son apropiados, p. ej. el metilformiato.

Una disposición favorable para realizar la reacción puede apreciarse en el dibujo.

Según este dibujo se agrega el oxígeno (1), el agua (2) y el butadieno (3) junto con un alquilacetato (4) o bien sus partes no reaccionadas procedentes de la primera etapa (5) en un espacio de reacción ( $R_1$ ) que puede contener un intercambiador de iones ácido y un catalizador de paladio como lecho mezclado; en una columna conectada a continuación ( $K_1$ ) se separa la mezcla de reacción (6) en

sustancias no reaccionadas (5) y la mezcla de los diésteres, así como pequeñas cantidades de monoéster y butenodiol (7). Estos productos se someten, en caso dado, a una purificación previa ( $K_2$ ), luego a una hidrogenación ( $R_2$ ) con hidrógeno (9). La mezcla  
5 hidrogenada (10) se separa en un reactor ( $R_3$ ) que trabaja como columna de destilación extractiva en butenodiol (11) y un alquil-éster, agua y en caso dado una mezcla de sustancias de bajo punto de ebullición que contienen alcohol (12), teniendo lugar una re-esterificación. Se han omitido el equipo de control para la re-  
10 esterificación (circuito de alcohol, dosificación de ácido, condensador de reflujo etc.). El producto final, el butanodiol (13) se somete a una purificación ulterior ( $K_3$ ).

#### Ejemplo 1

15 En un autoclave de agitación de 1 litro se introducen 400 g ( 5,4 g-mol) de metilacetato, 50 ml de butadieno líquido, 96 g (5,3 g-mol) de agua, 10,3 g de un intercambiador de iones comercial, a base de un ácido poliestirenosulfónico reticulado en la forma  $H^+$ , y  
6 g de un catalizador que contiene un 5,9% de paladio y un 1,0%  
20 de telurio sobre carbón activo comercial (granos de un diámetro de 0,8 a 1 mm); y se hierve a reflujo a  $85^{\circ}C$  después de haber ajustado una presión de 20 bares introduciendo la cantidad correspondiente de oxígeno.

25 El ensayo duró 4 horas. A continuación se descomprime el líquido

del autoclave, se filtra y se destila.

Los valores numéricos indicados en la siguiente tabla 1 se refieren, entre otros, a este ejemplo 1, calculándose como  
5 rendimiento o bien velocidad de transformación la suma de todos los isómeros formados incluyendo los monoésteres de butenodiol o el butenodiol que puedan formarse (para la composición típica del producto de reacción véase la tabla 2).

10 Ejemplos 2 a 9

Se procedió como en el ejemplo 1. En caso de haber variantes éstos se indican en la tabla 1. Los ensayos sin presión se realizan de tal forma que por hora se introducen 3 l normales de oxígeno y butadieno en el autoclave y dejando escapar en  
15 caso dado, un gas residual a través de un refrigerador a reflujo.

20

25

Tabla 1

Ejemplo	éster <sup>+</sup> [g]	agua [g]	catalizador o bien composición [g]	T [°C]	duración [h]	presión [bar]	velocidad de reacción [g/kg.h]
1	400 MeAc	96	6 g	85	4	20	540
2	400 MeAc	96	6 g (5,2% platino, 0,9% telurio, 0,073% níquel sobre carbón activo)	85	4	20	435
3	400 MeAc	96	12,5 g (catalizador* usado por 100 horas)	85	4	20	500
4	490 MeAc	10	como en 1	56	4	0	34
5	446 MeAc	96	como en 3	58	4	20	540
6	400 MeAc	11,3	como en 1	85	4	20	49
	400 MeAc	8,3	"	85	4	20	25
	400 EAc	96	"	85	4	20	264
	324 MeF	96	"	85	4	20	71

<sup>+</sup> MeAc = metilacetato

EAc = etilacetato

MeF = metilformiato

\* según el ejemplo 1

Tabla 2

	1,9%	de buteno-1-diol-3,4-diacetato
	11,7%	de buteno-1-diol-3,4-monoacetato
	-	% de buteno-1-diol-3,4
5	4,3%	de cis-buteno-2-diol-1,4-diacetato
	40,8%	de trans-buteno-2-diol-1,4-diacetato
	2,2%	de cis-buteno-2-diol-1,4-monoacetato
	26,7%	de trans-buteno-2-diol-1,4-monoacetato
	1,4%	de buteno-2-diol-1,4 (suma de cis + trans)

10

Ejemplo 10

200 ml del catalizador de paladio descrito en el ejemplo 1 se introducen en un reactor junto con 200 ml de un intercambiador de iones básico constituido a base de un ácido poliestireno-sulfónico macrorreticular (que se obtiene en el comercio bajo la denominación Amberlite 200). El reactor consta de una doble camisa tubular resistente a la presión de 2 m de longitud y 20 mm de diámetro interior.

15

A 30 bares y 85 a 90°C se introducen desde abajo por hora 4 l de metilacetato, 1 l de agua, 500 ml de butadieno líquido y 20 l normales de oxígeno en el reactor. La mezcla de reacción que sale se descomprime, se separa el butadieno y se hidrogena en forma usual.

25

La mezcla hidrogenada se introduce en el 9° plato de una columna de ensayo de 20 platos (1440 mm de largo, 35 mm de diámetro interior), agregándose por hora 21 g de metanol y 0,9 g de metilato sódico.

5

Dada una temperatura en el fondo de 136°C y una relación de reflujo de 3,0, se obtienen por hora 97 g de butanodiol-1,4 y butanodiol-1,2 en una relación de equilibrio de 9:1. Al mismo tiempo se forma como destilado 60 g de una mezcla de 76,5% de metilacetato y 23,5% de metanol que se puede introducir nuevamente a la entrada de la instalación en la mezcla de reacción.

10

Cambiando la temperatura en el fondo de la última columna a 165 hasta 170°C se forma tetrahidrofurano (THF), de manera que el fondo solamente contiene butanodiol-1,2. El THF se puede separar en forma acostumbrada del destilado.

15

#### Ejemplos 11 a 15

Cuando se efectúa la reacción en medio alcalino, es decir en presencia de un catalizador de saponificación básico se procede como en el ejemplo 1, empleando primero un intercambiador ácido y luego varios catalizadores básicos. El catalizador de paladio estuvo aplicado sobre carbón como soporte (cada vez 6 g) y contuvo 7,5% de Pd y 1,4% de telurio. El tamaño de grano fue de 0,1 a 0,3 mm. A 85°C se hicieron reaccionar cada vez 400 g de metilacetato, 96 g

25

de agua, 50 ml de butadieno (líquido) bajo una presión de oxígeno de 20 bares.

El resultado figura en la tabla 3.

5

En la tabla 4 se aprecia la composición de la mezcla de reacción del ejemplo 15.

10

15

20

25

Tabla 3

Ejemplo	base/ácido	duración del ensayo h	velocidad de reacción
5	11 10 g de intercambiador de iones ácido (forma H <sup>+</sup> )	0,5	64,5
	12 como en 11	1,0	78
	13 20 g de NaOAc	4,0	158
10	14 20 g de NaOCH <sub>3</sub>	4,0	59
	15 10 g de intercambiador de iones básico (forma OH)	4,0	328

15

20

25

TABLA 4

	1,1% de buteno-1-diol-3,4-diacetato
	7,2% de buteno-1-diol-3,4-monoacetato
	29,1% de buteno-1-diol-3,4
5	11,4% de buteno-2-diol-1,4-diacetato
	18,7% de buteno-2-diol-1,4-monoacetato
	29,4% de buteno-2-diol-1,4.

10                    Descrita suficientemente la naturaleza del inven-  
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe  
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-  
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-  
to no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de bute-  
nodiol-diésteres, caracterizado porque comprende hacer  
reaccionar butadieno, oxígeno molecular y un ácido car-  
boxílico en presencia de un catalizador de metal noble,  
empleando un éster del ácido carboxílico con un alcohol  
alifático de cadena corta en lugar del ácido carboxíli-  
co, y realizándose la reacción en presencia de un cata-  
lizador de saponificación y, como mínimo, 1 mol de agua  
10 por mol de butadieno a transformar, o saponificándose  
el éster antes de la reacción.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque como éster se utiliza metilacetato  
o etilacetato.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque como ácido carboxílico se emplea  
ácido acético.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque como catalizador de saponificación  
se emplea un intercambiador de iones ácido.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque como catalizador de metal noble se  
emplea paladio o platino que además contiene telurio y que  
se aplica sobre un soporte de carbón activo.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1,

5 caracterizado porque para obtener butanodiol-1,4  
y/o tetrahidrofurano, hidrogenándose el buteno-2-  
diol-1,4-diéster obtenido dando el butanodiol-1,4-  
diéster y/o esterificándolo de manera que se cierra  
el anillo y se recupera el ácido, se realiza la sa-  
ponificación del butanodiol-1,4-diéster en presencia  
de un alcohol alifático de cadena corta, y se reci-  
cla el alquiléster obtenido de la reesterificación  
al proceso.

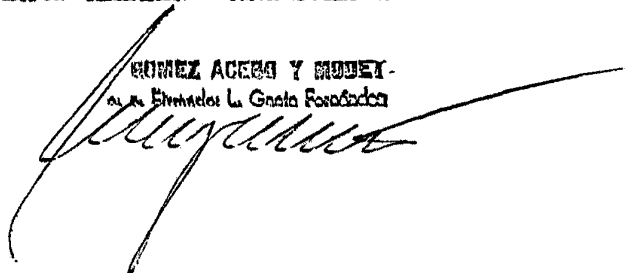
10 7.- Procedimiento para la obtención de bu-  
tenodiol-diésteres, tal y como queda sustancialmente  
descrito en la presente Memoria.

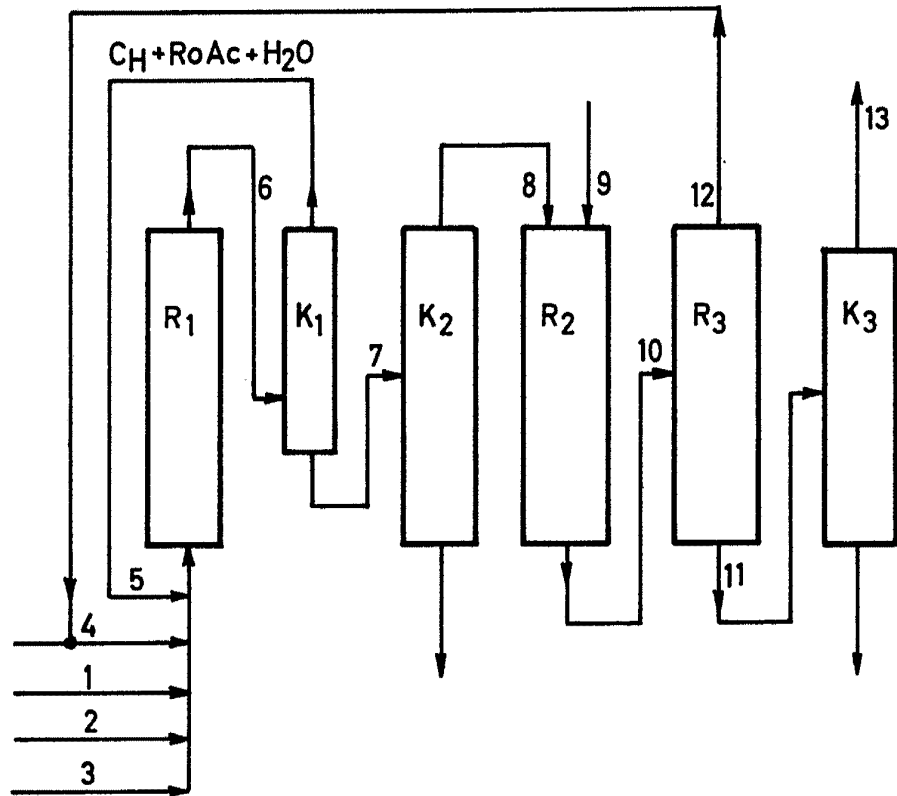
Esta Memoria consta de 20 hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 MAR. 1977

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

RODRIGUEZ ACEBO Y MURRAY  
S. A. El Encanto de La Gata Forestal





ESCALA  
VARIABLE

17 MAR. 1971

Madrid

GOMEZ ACEBO Y CAJAL

por Firmador L. G. G. G.