



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	59109		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			25 MAYO 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 26 23 562.1	26.5.76		Rep. Federal Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		

24	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ETILENGLICOL-DEFORMIATO O DIACETATO, O PROPILENGILCOL-(1,2)-DIFORMIATO O DIACETATO.

71	SOLICITANTE (S)
	BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

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

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de etilenglicol-diformiato o diacetato o bien de propilenglicol-(1,2)-diformiato o diacetato haciendo reaccionar etileno o propileno y oxígeno molecular con un ácido carboxílico, a saber ácido fórmico o acético en presencia de un catalizador. Este procedimiento suele denominarse oxacilación o acetoxilación.

La invención se refiere, además, a un procedimiento para la obtención de etilenglicol o propilenglicol-1,2.

10

El procedimiento en que se basa la invención está descrito, entre otros, en las publicaciones de solicitud de patente alemana DOS 1 948 787 y 1 948 856, además en DOS 2 120 003, 2 120 004, 2 120 005 y 2 303 867. Los perfeccionamientos descritos hasta la fecha se refirieron esencialmente a catalizadores apropiados y disposiciones del equipo favorables.

15

Los ésteres glicólicos son productos intermedios p.ej. para obtener vinilacetato o glicoles. Preparando glicoles de los ésteres glicólicos se acostumbra reciclar el ácido sometiénolo a diferentes etapas de elaboración.

20

El problema de este reciclado consiste en que en la saponificación (ácida) de los ésteres se necesita un gran exceso de agua para mantener el equilibrio, obteniéndose una mezcla de reacción

25

- compuesta de glicol, agua y, por ejemplo, ácido acético que es difícil de separar. El comportamiento de ebullición poco ideal de las mezclas de agua/ácido acético produce, como se sabe, un elevado consumo en energía durante la separación. En la hidrólisis del glicolacetato también se forma ácido acético, cuya reciclación produce problemas de corrosión. El cometido de la invención consiste en evitar los inconvenientes mencionados.
- 5
- 10 Se ha encontrado que se puede preparar etilenglicol-(1,2)-diformiato o bien propilenglicol-(1,2)-diformiato o bien diacetato en forma ventajosa haciendo reaccionar etileno o propileno y oxígeno molecular con un ácido carboxílico, a saber ácido fórmico o acético en presencia de un catalizador, cuando
- 15 en lugar del ácido carboxílico libre se emplea un ester del ácido carboxílico con un alcohol mono o polivalente de cadena corta, preferentemente metilacetato o etilacetato o el éster glicólico, y cuando la reacción se realiza en presencia de un catalizador de saponificación y, como mínimo, 1 mol de agua
- 20 por mol de olefina transformada.
- Quando sea necesario, se puede realizar la saponificación en una etapa de reacción separanda antes de la reacción propiamente dicha; en tal caso se introducirá en lugar del éster una mezcla,
- 25 p.ej. la mezcla del éster con el ácido carboxílico que corresponde

al equilibrio de saponificación ácida, en el alcohol y agua de la reacción de acetoxilación. Preferentemente, se realizará la saponificación en el curso de la oxacilación como tal, es decir en el mismo espacio de reacción.

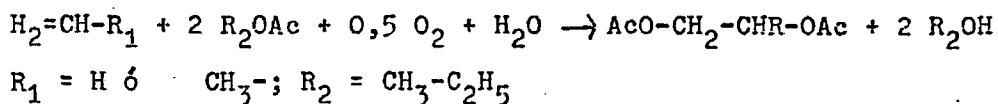
5

La ventaja del procedimiento de la invención consiste en que resulta más fácil trabajar con el éster de ácido carboxílico que el ácido carboxílico.

10

Sorprendientemente, la reacción de oxacilación es insensible a la presencia de cantidades más elevadas de agua; sin embargo, por razones económicas no es deseable trabajar con cantidades excesivas de agua. Preferentemente, se realizará la reacción en presencia de una cantidad de agua que corresponde a la ecuación

15



20

(es decir 1 mol de agua por mol de etileno o propileno), o que no sobrepasa esta por más de 10 moles, como máximo. El empleo de cantidades más elevadas de agua solamente está limitado por motivos prácticos.

25

En vista de que el producto final más importante de la reacción de etileno o propileno con ácido carboxílico y oxígeno es el glicol-1,2 correspondiente la invención se refiere, además, a

la obtención de etilenglicol y/o propilenglicol-1,2 por  
reacción de etileno o propileno con oxígeno molecular y un  
éster carboxílico en presencia de un catalizador, y saponi-  
ficación, reciclándose el ácido recuperado. La invención consiste  
5 en este caso en que se realiza la saponificación en presencia  
de un alcohol alifático de cadena corta y se recicla o bien  
el alquiléster que se obtiene por reesterificación (en caso  
dado después de purificarlo) o el éster glicólico una vez  
separado el glicol contenido en el mismo, en la etapa procesual.

10

El alcohol alifático o bien el glicol se puede llevar por  
todos los pasos de reacción sin que estorbe. Para el estado  
de la técnica véase las publicaciones de solicitud de patente  
alemana DOS 2 425 761, 2 425 834 y 2 425 878. Resulta ventajoso  
15 efectuar la reesterificación en presencia de un exceso de 1  
a 10 moles del alcohol.

De la publicación de solicitud de patente alemana DOS 2 503 748  
se sabe que la reesterificación de etileno, oxígeno y ácido  
20 acético dando vinilacetato también puede realizarse con la ayuda  
de metilacetato y agua cuando está presente un cocatalizador  
ácido. Pero este procedimiento no se puede comparar con él  
del la invención puesto que, entre otros, en el primero se  
utiliza un catalizador distinto, considerablemente más activo;  
25 ya que en este procedimiento para la obtención de vinilacetato

citado se agregan cantidades más elevadas de agua y se pre-  
conecta un proceso de hidrólisis se logra reducir la velocidad  
de reacción, lo que es deseable. De por si no se consuman  
cantidades estequiométricas de agua en este procedimiento  
5 para la obtención de vinilacetato, de manera que en principio  
bastan cantidades catalíticas de agua.

El procedimiento de la invención se realiza, en lo que se  
refiere a la adición oxidativa del ácido carboxílico a etileno  
10 o bien propileno (oxacilación), en presencia de catalizadores  
especiales. La preparación y el empleo de los catalizadores  
se describen detalladamente en las memorias de patentes antes  
citadas, cuya enseñanza sobre el particular formará parte  
integrante de la presente descripción. Hay que hacer constar  
15 tan sólo que se trata de catalizadores que contienen compuestos  
de metal transitorios, p.ej. del Te, Ce, Sb, Mn, V, Ga, As, Co  
etc. en combinación con un halógeno o bien un hidrácido halo-  
genado. Por regla general también se pueden emplear otros  
catalizadores.

20

En caso dado se puede utilizar el hidrácido halogenado presente  
como catalizador para la saponificación del alquiléster. Asimismo  
puede emplearse, por ejemplo, una cantidad determinada de un  
producto de prehidrólisis del éster o bien del ácido mismo,  
25 que están solubles en la mezcla de reacción. También es posible

emplear otro ácido mineralico como catalizador.

La cantidad o bien concentración del catalizador se calculará de tal forma que la velocidad de hidrólisis del éster sea superior o al menos igual que la velocidad de oxacilación. Por ejemplo en el caso de metilacetato esto corresponde a una concentración de 80 a 300 m equivalentes de ácido por mol de éster reaccionado y hora; es decir, a las velocidades de la reacción principal normalmente alcanzadas es suficiente un índice de ácido de entre 0,1 y 3 normal. Cuando la reacción se realiza p.ej. en presencia de ácido bromhídrico, la concentración del mismo es generalmente suficiente para lograr el resultado deseado.

La temperatura de oxacilación es la normal y asciende a p.ej. 100 a 200°C. Por la volatilidad de la olefina y del oxígeno se suele aplicar una presión de entre atmosférica y 200 bares. En lugar del oxígeno pueden emplearse otras mezclas de gas conteniendo oxígeno, p.ej. aire. La reacción se puede elevar a cabo en ausencia de una fase gaseosa, p.ej. exclusivamente con oxígeno disuelto y olefina. Se logra una conversión de 600 g de éster glicólico (mezcla) por cada 1000 g de catalizador metálico y hora.

Un perfeccionamiento de la invención consiste en utilizar el alcohol que se emplea para la saponificación y que está contenido en grandes cantidades en la mezcla de reacción, para reciclar el alquilacetato o el alquilformiato.

5 Convenientemente, se procede de tal forma que se calienta la mezcla de reacción conjuntamente con el alcohol en solución acuosa y se destila el alcohol de punto de ebullición relativamente bajo. Queda el etilenglicol o propilenglicol en caso dado en forma de solución de ácido carboxílico acuosa, de la cual  
10 se preparan los productos puros de manera usual. Los alquilformiatos y alquilacetatos inferiores forman un azeotropo con agua con un contenido de agua de 5 a 10 %. Esto resulta ventajoso puesto que la oxacilación, tal como se mencionó al comienzo, requiere agua. Según la invención se prefiere  
15 el metilacetato y el propilacetato. En principio se puede realizar el procedimiento de la invención asimismo con ésteres fórmicos; se presta p.ej. el metilformiato.

El alcohol de bajo peso molecular o su éster puede considerarse  
20 como agente transportador para el ácido carboxílico. Naturalmente, también se puede reciclar el ácido carboxílico que está unido con el glicol en forma del éster glicólico a la reacción de acetoxilación, siendo tan sólo importante que se disponga del

ácido carboxílico para la reacción; para este fin se recicla el glicoléster una vez separado el glicol contenido en este último. Para aclarar este asunto hay que hacerse presente que el éster glicólico se descompone en ácido y glicol al saponificarlo, consumiéndose el ácido para formar éster glicólico fresco.

Procediendo de esta forma hay que tomarse en cuenta que puede tener lugar una cierta reducción en agente transportador, p.ej. cuando se eterifica el diol libre con el alcohol libre o bien con sigo mismo, que en caso dado se tiene que rellenar.

Para reesterificar el éster glicólico con un alcohol de bajo peso molecular (especialmente metanol), entran en consideración dos variantes procesuales.

Ya se ha mencionado brevemente que la reesterificación se puede catalizar con ácidos. Generalmente es preciso que la mezcla de reacción tenga un cierto contenido en agua, o se emplea un ácido acuoso.

Por el otro lado también se puede realizar la reesterificación con cantidades catalíticas (es decir no estequiométricas) de álcali, por ejemplo, con alcoholato sódico o una solución de una cantidad catalítica de hidróxido alcalino en un

alcohol de bajo peso molecular. En este caso es menos deseable trabajar en presencia de elevadas cantidades de agua, o bien es preciso efectuar la reacción en ausencia de agua.

- 5 En cualquier caso valen las reglas que suelen aplicarse a procesos con agentes de efecto catalítico.

En el dibujo está representada una disposición favorable para realizar la reacción.

10

En esta disposición se introduce el oxígeno (1), agua (2) y la olefina (3) junto con un alquiléster (4) o bien sus componentes no reaccionados en el primer paso (5) en un espacio de reacción ( $R_1$ ) que contiene p.ej. un catalizador ácido y un metal del efecto catalítico; en una columna ( $K_1$ ) conectada a continuación se separa la mezcla de reacción (6) en sustancias no reaccionadas, fácilmente hervibles (olefinas) (5) y éster glicólico, así como ciertas cantidades de semiéster glicólico y glicol o bien alcohol (7). Estos se separan en una columna de destilación (15  $R_2$ ) en glicol (8) y un alquiléster o bien glicoléster, agua y una mezcla de sustancias de bajo punto de ebullición en caso dado conteniendo alcohol (9), en caso dado teniendo lugar una reesterificación. Se ha omitido el equipo que sirve para controlar la reesterificación (circuito de alcohol, dosificación

25

de ácido, condensador de reflujo etc.). El producto final, el glicol (8) se somete a una purificación ulterior ( $K_3$ ; 10).

#### Ejemplo 1

5 En un autoclave de 1 l revestido con tántalo se introducen 300 g de metilacetato (4,05 moles), 7 g de dióxido de telurio y 27,7 g de hidrácido brómico al 47 por ciento. A temperatura ambiente se introducen, 21 l normales de etileno y 9 l normales de oxígeno en el autoclave, Ahora se agita el autoclave 5 horas  
10 a  $160^{\circ}\text{C}$ . Después de enfriar y descomprimir, escapándose 34,8 l normales de gases conteniendo 1,5 % en volumen de oxígeno y 1,1 % en volumen de dióxido de carbono y menos de 0,02 % en volumen de monóxido de carbono (el resto consta de etileno y gases químicamente indiferentes); se filtra el contenido  
15 líquido del autoclave que asciende a 288,7 g. El contenido en agua del líquido asciende a 2,65% en peso. Después de destilar a presión reducida se obtienen 8,9 g de una mezcla de un 55 % de glicoldiacetato, 26 % de glicolmonoacetato y 16 % de glicol. En las cabezas se encuentran pequeñas cantidades  
20 de metiléster de ácido bromoacético, etilacetato brómico y bromoethanol que se pueden reciclar como catalizador o entrada previa al producto de reacción. La conversión de etileno asciende a un 6,5 % en mol, transformándose el oxígeno casi completamente. Este número se determina de  
25 la suma de los números de mol de los productos formados

en relación al etileno introducido previamente.

#### Ejemplo 2

En el dispositivo descrito en el ejemplo 1 se introducen 300 g  
5 de metilacetato, 7 g de óxido de telurio, 27,7 g de hidrácido  
brómico y 90 ml de propileno líquido, así como 12 l normales de  
oxígeno en forma de gas. El autoclave se agita 5 horas a 160°C.  
Terminada la reacción se descomprime, escapándose 8,5 l normales  
de productos gaseosos. Estos se componen en 5,45 % en volumen  
10 de oxígeno, 0,02 % en volumen de monóxido de carbono, 4,0 %  
en volumen de dióxido de carbono y propileno sin transformar  
así como una cantidad pequeña de gas inertes. La mezcla de  
reacción líquida (328 g; contenido en agua, un 3,26 por ciento  
en peso) se filtra, se concentra en un evaporador rotatorio y  
15 se destila bajo presión reducida. Se obtienen 16,5 g de destilado  
de la siguiente composición:  
25,8 % de propilenglicoldiacetato,  
39,0 % de 1-acetoxipropanol-2,  
18,8 % de 2-acetoxipropanol-1, y  
20 15,4 % de propanodiol-1,2 (propilenglicol).

La conversión asciende a un 13 % en mol referido al propileno  
introducido previamente. El rendimiento espacio-tiempo, referido  
a 1 kg de catalizador asciende a 470 g por hora. La selectividad

es de un 86 % (calculado a base de la balanza de carbono en la cromatografía de gas).

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.

10 Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de etilenglicol-diformiato o diacetato, o propilenglicol(1,2)-diformiato o diacetato haciendo reaccionar etileno o propileno, 15 oxígeno molecular y el ácido carboxílico correspondiente en presencia de un catalizador, caracterizado porque en lugar del ácido carboxílico se emplea un éster del ácido acético o fórmico con un alcohol alifático de cadena corta o el éster glicólico mismo, y la reacción se efectúa 20 en presencia de un catalizador de saponificación y, como mínimo, 1 mol de agua por mol de olefina transformada, o bien se saponifica el éster antes de la reacción.

25

/14



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como éster se emplea metilacetato o etilacetato.
3. Perfeccionamiento del procedimiento según la reivindicación 1 para la obtención de etilenglicol o propilenglicol, saponificándose el éster glicólico obtenido y recuperándose el ácido, caracterizado porque la saponificación del éster se realiza en presencia de un alcohol alifático de cadena corta y se recicla el alquiléster obtenido de la reesterificación o el glicoléster una vez separado el glicol contenido en este último, al proceso.
4. Procedimiento para la obtención de etilenglicol-diformiato o diacetato, o propilenglicol-(1,2)-diformiato o diacetato tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en el dibujo adjunto.

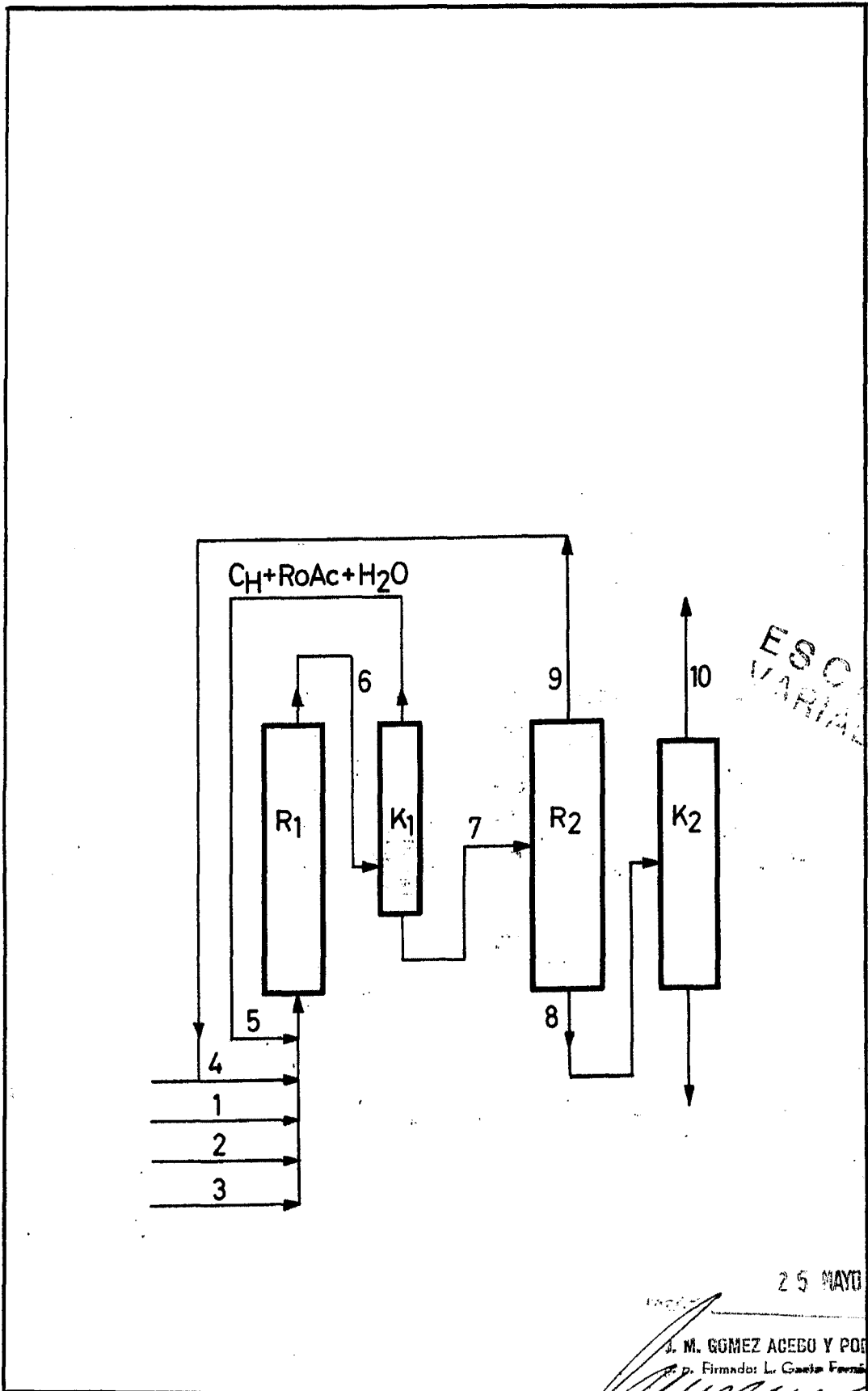
Esta Memoria consta de 14 páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAYO 1977

BASF Aktiengesellschaft

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBO  
p. de Fernando L. García Fernández





25 MAYO 1977

J. M. GOMEZ ACEBU Y PORRÓ  
p. p. Firmado: L. García Fernández