

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 SET. 1978

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

10 ES

11

21

22

NUMERO
467575
FECHA DE PRESENTACION
3 MAR. 1973

10 A1

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 09 440.2	4 marzo 1977	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE OXIDO PROPILENICO.		
71 SOLICITANTE (S)		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. GERD FOUQUET., Dr. FRANZ MERGER., Dr. KARL BAER.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE OXIDO PROPILENICO

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de óxido propilénico separando agua de propilenglicol en la fase gaseosa, en presencia de un catalizador.

5 De la publicación de solicitud de patente alemana DOS 24 12 136 se sabe que un método favorable para preparar óxidos de alquileo consiste en la deaciloxilación catalizada de compuestos de hidroxí-
éster vicinales en la fase vaporífera y en presencia de un material básico, sólido. Este procedimiento proporciona elevados rendimientos.
10 Resulta desventajoso, sin embargo, que la concentración de óxido propilénico en la descarga es reducida y la eliminación del ácido carboxílico separado es complicada.

Por regla general se prepara propilenglicol a partir de óxido propilénico. Por lo tanto, a primera vista al perito parece poco oportuna la idea de preparar óxido propilénico a partir de propilenglicol. Por un lado, la obtención tradicional de óxido propilénico con ayuda del procedimiento de clorhidrina presenta elevados rendimientos, pero los costos de inversión son muy altos y debido a la formación
15 de cantidades muy grandes de cloruro de calcio o de sodio resulta muy perjudicial para el medio ambiente. Por el otro lado, últimamente han salido numerosas publicaciones de patente (que se detallarán en lo sucesivo) en las cuales se describen procedimientos que permiten preparar ésteres de propilenglicol por acetoxilación de propileno, pudiéndose transformar los ésteres mediante saponificación
20
25

en propilenglicol. De manera que en principio es posible preparar propilenglicol a partir de propileno.

5 Sin embargo, hasta la fecha no se conoce ningún método que permitiese obtener óxido propilénico en cantidades aprovechables a partir de propilenglicol en forma directa sin intercalar la etapa de éster.

10 Sorprendientemente se ha encontrado que óxido propilénico se obtiene con una buena selectividad y un elevado rendimiento calentando 1,2-propilenglicol o mezclas que contienen además del 1,2-propilenglicol los mono o diésteres del mismo, en la fase gaseosa y bajo presión normal o preferiblemente un poco reducida, en presencia de un catalizador sólido que consta de un soporte débilmente ácido y un aditivo alcalino, a temperaturas de 200 a 500°C.

15 Convenientemente se preparará el propilenglicol a partir de sus ésteres obtenidos mediante aciloxilación de propileno. Se trata especialmente de los acetatos, a saber el 1,2 ó 2,1-hidroxiacetoxipropano y el diacetoxipropeno.

20 La obtención de estos compuestos se describe detalladamente en las publicaciones de solicitud de patente alemana DOS 26 20 444, 26 36 669, 26 36 670, las patentes francesas 1 421 288, 1 419 966 y las patentes estadounidenses 3 542 857 y 3 202 696.

25 Las mezclas que se obtienen según las indicaciones de estas patentes

se pueden hidrolizar en forma en si conocida con catalizadores ácidos, p.ej. ácido sulfúrico o ácido acético diluido.

5 En otro proceso que es preferido se realiza la hidrólisis en presencia de un intercambiador de cationes orgánico, sulfonado, a temperaturas de 50 a 150°C.

Algunos intercambiadores de cationes orgánicos, sulfonados son, p.ej. las resinas de poliestireno-divinilbenceno sulfonadas, los
10 polimerizados de estireno reticulados sulfonados, o las resinas de fenol-formaldehído o benceno-formaldehído sulfonadas. Se prefieren los intercambiadores de poliestireno-divinilbenceno sulfonados. Los intercambiadores se usan en forma de ácido y no de sal. El catalizador
tiene un tamaño de grano de 10 a 2000, preferentemente 50 a 1800,
15 especialmente 300 a 1300 micrometros. Son apropiados p.ej. las resinas intercambiadoras tal y como se venden bajo la denominación
® AMBERLITE TR 120, ® DOWEX 50, ® LEWATIT S-100, ® LEWATIT
SC 102, ® LEWATIT SC 104, ® LEWATIT SPC 108, ® NALCITE HCR,
® PERMUTIT RS, ® WOFATIT KPS-200, y los intercambiadores de ca-
20 tiones pulverulentos, p.ej. ® LEWASORB A 10.

Por regla general se utilizan intercambiadores de confección normal de granos gruesos de manera que la reacción se puede llevar a cabo tanto en la suspensión como en el lecho fijo. Cuando se trabaja
25 con un catalizador de lecho fijo es preciso atender a que el agua

necesaria para la hidrólisis no sea eliminada de la reacción de hidrólisis debido a la separación de fases. En comparación con los ácidos minerales o carboxílicos (ácido acético), los intercambiadores de cationes son considerablemente más favorables como catalizadores puesto que catalizan la hidrólisis a temperaturas mucho más bajas, especialmente por debajo de 110°C con una velocidad elevada y son fáciles de separar por lo que impiden la formación de subproductos durante la hidrólisis y en los siguientes pasos procesuales. Además, trabajando de esta forma se puede efectuar la reacción a presión normal o tan sólo ligeramente elevada.

El agua sin reaccionar y el ácido acético formado se eliminan de la mezcla de reacción después de filtrar el intercambiador de iones, p.ej. por destilación, y el ácido acético se recicla a la etapa de acetoxilación.

En una forma de realización especialmente preferida se hacen reaccionar los acetatos de propilenglicol con un alcohol, especialmente metanol, dando propilenglicol y metilacetato. Como catalizadores se usan los intercambiadores de cationes de confección normal de granos gruesos o molidos de manera que la reacción se puede llevar a cabo tanto en suspensión como en lecho fijo. Se prefiere la solvólisis en suspensión destilando al mismo tiempo la mezcla azeotrópica de metanol y metilacetato, puesto que de esta forma se puede des-

plazar el equilibrio de la reacción esencialmente hacia los productos de reacción. El metilacetato que se va formado es mucho más fácil de separar que el ácido acético. Además es posible realizar la acetoxilación de propileno en presencia de metilacetato en lugar de ácido acético sin que sea necesario saponificar el metilacetato separadamente, si a éste se le agrega la cantidad necesaria en agua y se realiza la acetoxilación en presencia de un catalizador de saponificación. Para detalles véase la DOS 26 23 562 citada.

5

10 No es necesario hidrolizar o solvolizar hasta que se hayan transformado todos los propilenglicolacilatos en propilenglicol, sino que también se puede trabajar con cantidades estequiométricas de agua o metanol, obteniéndose una mezcla de propilenglicol y monoacetato y en caso dado aún diacetato de propilenglicol que, una vez separado

15 el agua o metanol sin reaccionar y el ácido acético o metilacetato, se somete a la reacción catalizada en fase gaseosa según la invención, puesto que el monoacetato de propilenglicol también se transforma en óxido propilénico al llegar en contacto con los catalizadores de la invención. Las partes de diacetato de propilenglicol también se transforman ya que bajo las condiciones de reacción a partir

20 del diacetato y propilenglicol se forman los monoacetatos que a su vez reaccionan ulteriormente. Además, el agua formada en la reacción de propilenglicol también puede hidrolizar una cierta proporción de los acetatos.

25

Convenientemente, se realizará la solvólisis por lo menos hasta la

conversión total de los diacetatos.

Por lo tanto, las mezclas preferidas para la reacción de la invención contienen 0 a 30% en mol de monoacetatos de propilenglicol y
5 100 a 70% en mol de propilenglicol.

Cuando se hidrolizan parcialmente las mezclas que se obtienen de la acetoxilación, éstas pueden contener cantidades considerablemente más elevadas de monoacetato, p.ej. hasta un 55% en mol, y considerables cantidades de diacetatos, p.ej. hasta un 35% en mol,
10 junto con propilenglicol en una proporción que puede bajar hasta un 10%.

Se prefieren las mezclas cuyo componente principal es el propilenglicol.
15

El catalizador a emplear según la invención deberá contener componentes débilmente ácidos y básicos, preferiblemente un "soporte" ligeramente ácido dotado de un componente básico, y que es térmicamente y mecánicamente estable bajo las condiciones de reacción.
20

Como componente débilmente ácido entra en consideración, p.ej. dióxido de titanio, dióxido de circonio y especialmente ácido silícico. El ácido silícico puede usarse, por ejemplo en forma de cristobalita.
25

Un "soporte" especialmente apropiado consta de un ácido silícico precipitado que se obtiene haciendo reaccionar un vidrio soluble al cual se han agregado bases monoácidas, con ácido sulfúrico diluido. El relleno obtenido se lava, se seca, se confecciona en piezas extruídas que se someten a un tratamiento térmico para que presenten una porosidad de 0,4 - 1,3, preferentemente 0,6 - 1,0 ccm/g. La superficie de las piezas está comprendida (medida según BET) entre 50 y 200 m²/g, preferentemente entre 100 y 150 m²/g. La estructura cristalina del soporte puede ser amorfa, pero también puede identificarse cristobalita en el diagrama de rayos X.

Sobre este "material soporte" está aplicado un compuesto de álcali, especialmente potasio, en cantidades de 5 a 25% en peso; preferentemente 8 a 15% en peso. Como compuestos alcalinos entran en consideración, especialmente los carboxilatos de bajo peso molecular, preferentemente los acetatos (así como compuestos que bajo las condiciones de reacción pueden formar carboxilatos alcalinos con los ácidos carboxílicos).

La masa catalítica, es decir el compuesto alcalino, se puede aplicar sobre el soporte mediante inmersión; pero también se puede incorporar en la masa a confeccionar.

La reacción se puede llevar a cabo con un catalizador fijo o en un lecho fluidizado.

Para la reacción convenientemente se inyectarán las mezclas de partida en la zona de reacción que se ha calentada a la temperatura de reacción y donde se ponen en contacto con el catalizador durante p.ej. 1 a 0,0004 minutos, preferentemente 10 a 0,1 segundos.

5

La temperatura de reacción asciende generalmente a 200 a 500°C, preferentemente 300 a 450°C.

Aún que la reacción de la invención también se puede realizar bajo presión normal, se prefiere aplicar una depresión, p.ej. hasta 0,01 bar, preferentemente de entre 0,15 y 0,5 bares. No es decisiva la presión absoluta del sistema sino la presión parcial de los componentes de reacción mencionados, de manera que cuando se trabaja a presión atmosférica se logra el mismo efecto diluyendo con gas inerte, p.ej. nitrógeno, que reduciendo la presión.

15

El nuevo procedimiento presenta muy buenas selectividades de más del 75%, referido a óxido propilénico, y más del 90%, referido a óxido propilénico y otros productos útiles, tales como propionaldehído y acetona, aún con conversiones relativamente elevadas, p.ej. de aprox. un 30%. Esto permite lograr un elevado rendimiento volumen-tiempo (p.ej. aprox 500 g/l.h) y se obtiene un producto de descarga que contiene un porcentaje considerablemente más elevado en óxido propilénico, de manera que la elaboración del mismo resulta mucho más fácil.

25

Por lo tanto, el procedimiento de la invención ofrece un nuevo camino de preparar óxido propilénico económicamente y sin graves problemas ambientales.

5 Ejemplo 1

En un reactor agitador dotado de un dispositivo de destilación se prepara una suspensión de 800 partes de 1,2-diacetoxipropano, 960 partes de metanol y 176 partes de un intercambiador de cationes (® LEWATIT SC 102) con una velocidad de agitación de 300 revoluciones por minuto, y la mezcla se calienta a 65°C (la resina intercambiadora es un copolimerizado de estireno-divinilbenceno sulfonado; tiene una estructura de gel y un tamaño de grano de 0,3 a 1,2 mm). Dentro de 30 minutos se destilan 158 partes de la mezcla azeotrópica metanol/metilacetato del p.e. 54°C. A continuación, se elimina el intercambiador de iones por filtración. Mediante destilación fraccionada se obtienen 1180 partes de metanol/metilacetato y 407 partes de una mezcla que según cromatografía en gas contiene 330 partes de 1,2-propanodiol y 77 partes de 1-acetoxi-2-hidroxi-propano y 1-hidroxi-2-acetoxipropano (p.e.₁₂ 75 - 80°C).

20

Ejemplo 2

En un reactor agitador dotado de un dispositivo de destilación se prepara una suspensión de 1600 partes de 1,2-diacetoxi-propano, 1080 partes de agua y 270 g de intercambiador de cationes (® LEWATIT SC 102) con una velocidad de agitación de 300 revoluciones por

25

minuto, y se calienta la mezcla a 105°C. Dentro de 20 minutos se destilan 240 partes de una mezcla de agua y ácido acético y, a continuación, se elimina el intercambiador de cationes por filtración. Mediante destilación fraccionada se obtienen 1490 partes de ácido acético/agua y 958 partes de una mezcla que según cromatografía en gas contiene 136 partes de 1,2-diacetoxipropano, 355 partes de 1,2-propanodiol y 467 partes de 1-hidroxi-2-acetoxi-propano y 1-acetoxi-2-hidroxi-propano (p.e.₁₂ 75 - 80°C).

10 Ejemplo 3

En un reactor agitador se prepara una suspensión de 800 partes de 1,2-diacetoxi-propanol, 540 partes de agua y 135 g de intercambiador de cationes (® AMBERLITE IR 120) con una velocidad de agitación de 300 revoluciones por minuto, y la mezcla se calienta a 100°C. La resina intercambiadora es un copolimerizado de estireno y divinilbenceno sulfonado con un tamaño de grano de 0,3 a 1,2 mm que tiene una estructura de gel. Al cabo de una hora se elimina el intercambiador por filtración. Mediante destilación fraccionada se obtienen 890 partes de ácido acético/agua y 550 partes de un producto del p.e. 75 a 80°C que según cromatografía en gas contiene 188,7 partes de 1,2-diacetoxi-propano, 199,3 partes de 1-acetoxi-2-hidroxi-propano y 2-hidroxi-1-acetoxi-propano y 162 partes de 1,2-propanodiol.

25 Ejemplo 4

En un reactor agitador dotado de un dispositivo de agitación se prepara

una suspensión a partir de 400 partes de 1,2-diacetoxipropano,
480 partes de metanol y 88 partes de un intercambiador de cationes
([®] LEWATIT SC 104) con una velocidad de agitación de 300 revoluciones
por minuto, y la mezcla se calienta a 65°C (la resina intercambiadora
5 es un copolimerizado de estireno y divinilbenceno sulfonado con un
tamaño de grano de 0,2 a 1,2 mm y que tiene una estructura de gel).
Dentro de 15 minutos se destilan 59 partes de la mezcla azeotrópica
de metanol/metilacetato del p.e. 54°C y, a continuación, se elimina
el intercambiador por filtración. Mediante destilación fraccionada
10 se obtienen 602 partes de metanol/metilacetato y 219 partes de
un producto que según cromatografía en gas contiene 136 partes de
1,2-propanodiol y 83 partes de 1-acetoxi-2-hidroxiopropano y 1-hidroxi-
2-acetoxi-propano (p.e.₁₂ 75 - 80°C).

15 Ejemplo 5

En un reactor agitador dotado de una instalación de destilación se
prepara una suspensión a partir de 800 partes de 1,2-diacetoxi-
propano, 960 partes de metanol y 176 partes de un intercambiador de
cationes ([®] LEWATIT SPC 180) con una velocidad de agitación de
20 300 revoluciones por minuto, y la mezcla se calienta a 62°C. La
resina intercambiadora es un copolimerizado de estireno y divinil-
benceno sulfonado con un tamaño de grano de 0,3 a 15 mm y que tiene
una estructura macroporosa. Dentro de 4 horas se destilan 910 partes
de la mezcla azeotrópica de metanol/metilacetato del p.e. 54°C.
25 A continuación, se elimina el intercambiador de iones por filtración.

Mediante destilación se obtienen 470 partes de una mezcla de metil-acetato/metanol y 376 partes de 1,2-propanodiol.

Ejemplo 6

5 En un reactor tubular dotado de un evaporador se introducen 200 ml de un ácido silícico cargado con un 10% de acetato de potasio (tamaño de grano 2 a 3 mm). El reactor se calienta a 400°C y se carga bajo una presión de 160 mm por minuto con 10 partes de 1,2-propanodiol. Al cabo de 100 minutos de operación se analiza la descarga del reactor
10 mediante cromatografía en gas y se somete a una destilación fraccionada. El rendimiento (según análisis) asciende a 156,1 partes (75% de la teoría) de óxido propilénico del p.e. 34 a 35°C y 34,2 partes (16,4% de la teoría) de propionaldehído del p.e. 49 a 50°C.

15 Ejemplo 7

En un reactor tubular dotado de un evaporador se introducen 200 ml de un ácido silícico cargado con un 10% de acetato de potasio (tamaño de grano 2 a 3 mm). El reactor se calienta a 350°C y se carga por minuto con 4 partes de 1,2-propanodiol. Al cabo de 100 minutos de operación se analiza la descarga del reactor mediante cromatografía en gas y se somete a una destilación fraccionada. El rendimiento (según análisis) asciende a 59,2 partes (81,5% de la teoría) de óxido propilénico del p.e. 34 a 35°C y 9,5 partes (13% de la teoría) de propionaldehído del p.e. 49 a 50°C.

25

Ejemplo 8

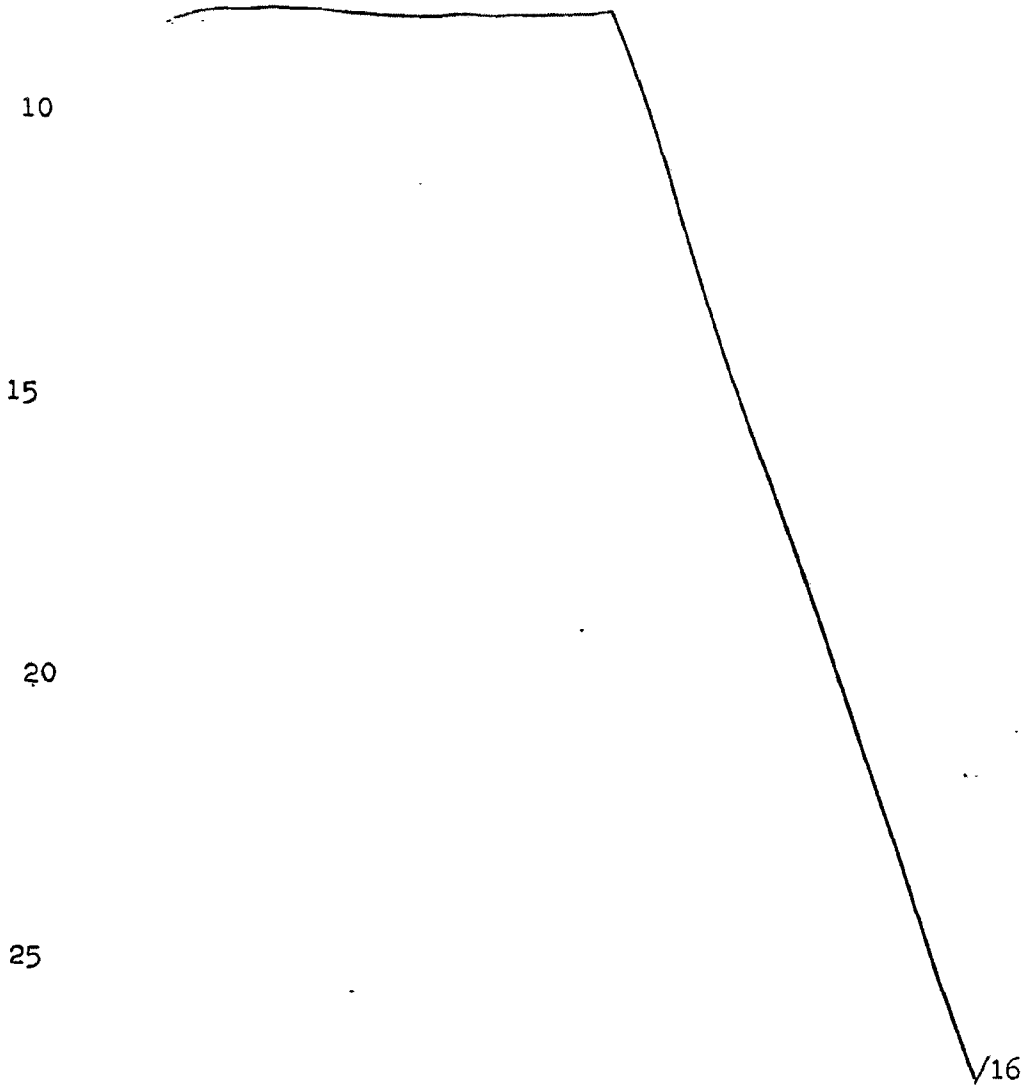
En un reactor tubular dotado de un evaporador se introducen 200 ml de un ácido silícico cargado con un 15% de acetato de potasio (tamaño de grano 2 a 3 mm). El reactor se calienta a 410°C y se
5 carga bajo una presión de 160 mm por minuto con 10 partes de una mezcla de reacción que consta de 3,4 partes de 1,2-diacetoxi-propano, 3,6 partes de 1-acetoxi-2-hidroxi-propano y 1-hidroxi-2-acetoxi-propano y 3,0 partes de 1,2-propanodiol. Al cabo de 100 minutos de
operación se analiza la descarga del reactor mediante cromatografía
10 en gas y se somete a una destilación fraccionada. El rendimiento (según análisis) asciende a 88,2 partes (74,2% de la teoría) de óxido propilénico del p.e. 34 a 35°C y 17,5 partes (14,7% de la teoría) de propionaldehído del p.e. 49 a 50°C.

15 Ejemplo 9

En un reactor tubular dotado de un evaporador se introducen 200 ml de un ácido silícico cargado con un 10% de acetato de potasio (tamaño de grano 2 a 3 mm). El reactor se calienta a 400°C y se
carga bajo una presión de 180 mm por minuto con 8 partes de una
20 mezcla de reacción que consta de 3,0 partes de 1-acetoxi-2-hidroxi-propano y 1-hidroxi-propano y 5 partes de 1,2-propanodiol. Al cabo de 100 minutos de operación se analiza la descarga del reactor mediante cromatografía en gas y se somete a una destilación fraccionada. El rendimiento (según análisis) asciende a 92,2 partes
25 (76,8% de la teoría) de óxido propilénico del p.e. 34 a 35°C y

14,6 partes (12,2% de la teoría) de propionaldehído del p.e.
49 a 50°C.

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 modifica-
ciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de óxido propilénico, caracterizado
5 porque 1,2-propilenglicol o mezclas que contienen además de 1,2-
propilenglicol unos monoésteres y en caso dado diésteres de ácidos
carboxílicos de bajo peso molecular del propilenglicol, se calientan
en la fase gaseosa, bajo una presión de 0,01 a 1 bar y en presencia
de un catalizador que consta de un componente débilmente ácido y
un compuesto de álcali básico, a temperaturas de 200 a 500°C.
- 10
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se
emplea un catalizador cuyo componente débilmente ácido consta de un
ácido silícico, y que contiene 5 a 25% en peso de una sal alcalina
de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular.
- 15
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como
producto de partida se emplea 1,2-propilenglicol que contiene hasta
30% en mol, referido a la mezcla, de monoacetato de 1,2-propilen-
glicol.
- 20
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como
material de partida se emplea una mezcla que se obtiene haciendo
reaccionar una mezcla obtenida por acetoxilación de propileno, y
que consta de diacetato y monoacetato de 1,2-propanodiol, con un
25 alcohol de bajo peso molecular bajo conversión total o parcial dando

1,2-propilenglicol y acetato del alcohol de bajo peso molecular, separando el acetato del alcohol de bajo peso molecular y reciclando dicho acetato a la etapa de acetoxilación.

- 5 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque como alcohol de bajo peso molecular se usa metanol.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como material de partida se emplea una mezcla que se obtiene acetoxilando propileno, saponificando los acetatos con agua en presencia de un
10 intercambiador de iones orgánico que contiene grupos ácidos del ácido sulfónico, y aislando una mezcla de los productos de hidrólisis.
7. Procedimiento para la obtención de óxido propilénico tal y como
15 queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 páginas escritas a máquina por una sola cara.

20

BASF Aktiengesellschaft

- 3 MAR. 1978
J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

25

