

B.A. 5584/28

Patente Española

# MEMORIA

descriptiva sobre "Un procedimiento perfeccionado para la  
producción de compuestos orgánicos exigidos."

POR

Henry Dreyfus

DE

Londres,

Inglaterra



El presente invento se relaciona con la fabricación de compuestos orgánicos oxigenados y muy especialmente del ácido acético y otros ácidos carboxílicos, mediante procedimientos de la clase de aquellos en que el alcohol metílico u otro alcohol en estado libre o combinado se combina catalíticamente con el monóxido de carbono.

En la patente española n.º 103.609 presentada en 16 de Julio de 1927 se describe un procedimiento para la producción sintética del ácido acético partiendo del alcohol metílico y de monóxido de carbono en presencia de ácido fosfórico, u otro ácido derivado de un óxido de fósforo, u otro ácido catalítico. Con arreglo al procedimiento de dicha patente, una mezcla gaseosa conteniendo alcohol de metilo y monóxido de carbono, es enviada, preferentemente bajo presión, por encima, o a través de una masa catalítica consistente en un ácido fosfórico, o que contenga dicho ácido, haciéndola pasar a elevadas temperaturas que oscilen, de preferencia, entre 300 y 400° C. El ácido acético puede obtenerse bien sea en su estado libre o en forma de su éster de metilo o de ambas maneras, dependiendo la proporción de ácido acético libre, entre otras cosas de la proporción de vapor de agua que haya presente en la mezcla de reacción, y de la proporcionalidad relativa entre el alcohol de metilo y el monóxido de carbono. El ácido fosfórico puede ser empleado bien sea en la forma de ácido orto- piro o meta-fosfórico o de una mezcla de estos ácidos. La forma particular o especial de ácido fosfórico o la mezcla particular de ácidos fosfóricos que en realidad hay presentes durante la reacción, depende de las condiciones en que se lleve a cabo la reacción. En vez de alcohol metílico se podrán emplear compuestos capaces de descomponerse con la formación de alcohol de metilo en las condiciones de la reacción, bien sea solos o mezclados con alcohol metílico; así, por ejemplo, se podrá emplear éter de dimetilo o un éster de metilo tal como el formiato de metilo o el acetato de metilo. En el caso de emplearse de este modo el formiato de metilo



tiene lugar la isomerización transformándose el formiato de metilo en ácido acético. El procedimiento es también aplicable a la producción sintética de ácidos grasos más elevados o de sus ésteres de alcoholes más elevados.

Según se indica en la memoria descriptiva de la patente de referencia, el aparato que se emplee deberá estar hecho a prueba de toda corrosión o ataque por ácidos y por el monóxido de carbono. Por ejemplo, aquellas partes que estén en contacto con el ácido acético podrán estar hechas de cobre, o revestidas de este metal, al paso que aquellas que contienen el ácido fosfórico, o que se hallen en contacto con él, podrán llevar un revestimiento de grafito de oro o de platino, o estar hechas de cobre o revestidas o guarnecidas de este metal.

El recurrente ha descubierto que en la fabricación del ácido acético por los métodos que se preconizan y que constituyen el objeto de la antedicha patente española nº 103.609, al emplearse recipientes o cámaras de reacción que estén hechas de oro, platino u otro metal, o revestidas de uno cualquiera de dichos metales o materiales que resistan el ataque del ácido fosfórico u otro catalizador ácido que se emplee el rendimiento en ácido acético podrá ser aumentado añadiendo una substancia apropiada al ácido fosfórico u otro catalizador ácido que se emplee.

La substancia que con tal objeto se emplee podrá consistir en un fosfato de cobre u otra sal o compuesto de cobre. Cuando se emplee fosfato de cobre, este se podrá formar en la mezcla catalítica mediante adición a la misma de cobre metálico o de cualquier otra sal de cobre ya sea cúprica o cuprosa, que sea capaz de prestarse a la acción del ácido fosfórico para formar fosfato de cobre. Cuando se añada una sal cúprica, por ejemplo, formiato de cobre, queda al parecer reducida, en las condiciones de la reacción a una sal cuprosa.

En vez de una sal de cobre se podrá emplear platino o paladio u otro metal o compuesto metálico, capaz de servir



de vehículo o soporte para el monóxido de carbono en las condiciones de la reacción, mezclando dicha sal o compuesto con el ácido fosfórico u otro catalizador ácido.

Al parecer, la sustancia que se emplea como aditamento al ácido fosfórico u otro catalizador ácido, ejerce una influencia muy poderosa en el curso de la reacción, y puede ser considerada como un "estimulante". Por ejemplo, el fosfato cuproso en proporciones muy pequeñas es capaz de modificar la reacción en términos que se efectúe materialmente una conversión completa del alcohol metílico en ácido acético; por ejemplo, la presencia de 0.1 o 0.2% de cobre en el ácido fosfórico, es, al parecer, lo bastante para reducir la pérdida o merma de alcohol metílico a un minimum, y un aumento sensible en la cantidad de cobre presente por ejemplo, en cantidades que excedan del 1% no ofrece, al parecer ventaja alguna sobre el empleo de cantidades menores.

Tanto el aparato como las condiciones y el procedimiento general adoptado para poner el invento en práctica, podrán ser análogos a los que se describen en la patente española nº 103.609, de referencia. Así, por ejemplo, se podrán emplear temperaturas que oscilen preferentemente entre 250° y 400° C, y presiones hasta 300 o más atmósferas. Asimismo, el ácido fosfórico u otro catalizador podrá ser empleado en estado líquido, o esparcido o derramado sobre un soporte sólido inerte.

He aquí unos cuantos ejemplos que servirán para demostrar la manera de llevar el invento al terreno de la práctica, pudiéndose introducir en ellos muchas modificaciones, pues el invento no es limitativo a ninguno de ellos.

#### EJEMPLO 1.

En un recipiente revestido o chapeado interiormente de oro se echó una carga de ácido pirofosfórico, conteniendo de 0.2 a 0.5% de cobre metálico. A través de esta masa catalítica se hizo pasar una mezcla de alcohol metílico



en estado de vapor, vapor de agua y monóxido de carbono, mezcla que se preparó haciendo pasar el monóxido de carbono por encima o a través de alcohol de metilo calentado a una temperatura de 50 a 55° C, próximamente, y después por encima o a través de agua calentada a una temperatura de unos 80° C, verificándose el paso de la mezcla por la masa catalítica a una presión de 100-160 atmósferas próximamente, y manteniéndose dicho régimen de presión a una temperatura que osciló entre 285° a 315° C. Los productos de la reacción fueron separados por condensación, obteniéndose un condensado que contenía ácido acético y acetato de metilo. El acetato de metilo puede ser convertido en ácido acético libre y éter dimetílico o alcohol metílico mediante saponificación.

#### EJEMPLO 2.

En este Ejemplo se empleó una masa catalítica preparada mediante adición de formiato de cobre en la proporción de 0.5 a 1% al ácido pirofosfórico, siendo en todo lo demás las circunstancias y condiciones iguales a las del Ejemplo 1. Se obtuvo como producto una mezcla de ácido acético y de acetato de metilo.

#### EJEMPLO 3.

Se preparó una mezcla de vapor de alcohol de metilo y de monóxido de carbono haciendo pasar este último a través de alcohol de metilo calentado a unos 50 a 55° C, y esta mezcla fué pasada en contacto con una masa catalítica en la forma que se describe en el Ejemplo 1. Se obtuvo como producto una mezcla de acetato de metilo y de ácido acético.

El presente invento es aplicable en términos generales a una cualquiera de las formas del procedimiento para la producción sintética de ácidos carboxílicos que se describen en la patente española n° 103.609 de que vengo ocupándome. Por ejemplo, el alcohol de metilo podrá



ser reemplazado en todo o en parte por éter dimetílico o ésteres de metilo u otros compuestos capaces de descomponerse con la separación de un grupo metóxico o alcohol metílico en las condiciones de la reacción. El procedimiento puede tambien ser empleado para la producción de ácido acético por la isomerización del formiato de metilo. Asimismo, el monóxido de carbono podrá ser empleado en forma de mezcla con otros gases que no perturben de manera notable el progreso de la reacción.

Los ácidos fosfóricos tambien podrán ser empleados en la forma de ácido orto- meta o piro-fosférico o una mezcla de estos, o en la forma de sus sales ácidas, según se indica en la memoria antes citada, y podrán ser reemplazados por ácidos sulfónicos aromáticos u otros catalizadores ácidos de la naturaleza indicada en la expresada patente.

El procedimiento se deberá llevar a cabo, preferentemente bajo presión y a elevadas temperaturas, pero no es limitativo en ninguno de estos dos conceptos.

El empleo de un estimulante, como queda descrito, también es muy conveniente en la producción sintética de otros ácidos carboxílicos, partiendo de alcoholes, ya se hallen en forma libre o combinada y monóxido de carbono por el procedimiento que se describe en la patente española nº103.609, presentada en 16 de Julio de 1927.

El presente invento, no es limitativo en su aplicación al procedimiento que se describe y reivindica en la patente española nº 103.609, presentada en 16 de Julio de 1927, sino que es aplicable de una manera general a todo procedimiento catalítico para la producción sintética de compuestos orgánicos oxigenados, partiendo de alcoholes, ya se hallen en estado libre o combinado, y monóxido de carbono.

N O T A .



Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza de mi invento, así como la manera de llevarlo a la práctica, debo hacer constar que las disposiciones antes descritas son susceptibles de ligeras modificaciones en sus detalles sin que se altere el principio fundamental del invento. También se hace constar que dicho invento se refiere a la patente inglesa de fecha 22 de Febrero de 1928, señalada con el nº 5.584, acogiéndose, a los beneficios del Convenio Internacional de 1883, modificado por el Acuerdo de la Conferencia de Bruselas de Diciembre de 1900 y lo que constituye la esencia de dicho invento y por lo que solicito patente de invención por 20 años en España es por: "Un procedimiento perfeccionado para la producción de compuestos orgánicos oxigenados"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Por un procedimiento de fabricación de ácidos grasos u otros compuestos orgánicos oxigenados, mediante la acción del monóxido de carbono en presencia de catalizadores sobre alcoholes, bien sea en estado libre o combinado, y en el cual procedimiento la reacción es efectuada con ayuda de un estimulante que comprende un metal o un compuesto metálico capaz de obrar como soporte o vehículo para el monóxido de carbono, como por ejemplo, un compuesto de cobre o de platino o de paladio.

2º.- Un procedimiento para la fabricación del ácido acético, bien sea en estado libre o combinado con alcohol metílico, por la acción del monóxido de carbono en presencia de un catalizador sobre alcohol metílico o sus ésteres o éteres, caracterizándose por el hecho de que la reacción es efectuada con ayuda de un estimulante que comprende una sal de cobre.

3º.- Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1ª y 2ª, en el que el catalizador empleado comprende



un ácido inorgánico o un ácido inorgánico que contiene un grupo orgánico, empleándose dicho ácido ya sea en estado libre o en la forma de una sal ácida.

4<sup>a</sup>.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> o 3<sup>a</sup>, en el que el catalizador empleado comprende ácido fosfórico en una cualquiera de sus formas, a saber: ácido orto- piro- o meta-fosfórico, o una mezcla cualquiera de sus formas.

5<sup>a</sup>.= Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 4<sup>a</sup>, en el que el estimulante o activador empleado es una sal cuprosa de un ácido fosfórico.

6<sup>a</sup>.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup> o 5<sup>a</sup>, en el que la reacción es efectuada en presencia de vapor de agua.

7<sup>a</sup>.= Un procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción es llevada a cabo en un recipiente hecho de oro, platino u otro metal o material, o revestido de uno cualquiera de dichos metales o materiales, que resistan al ataque del ácido fosfórico u otro catalizador empleado.

8<sup>a</sup>.= Procedimientos de fabricación de ácido acético o acetato de metilo, u otros ácidos grasos o sus ésteres u otros compuestos orgánicos oxigenados; según queda descrito.

"Un procedimiento perfeccionado para la producción de compuestos orgánicos oxigenados"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de siete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 28 de Enero de 1929.

HENRY DREYFUS.

P.F.

A large, stylized signature in black ink, likely belonging to Henry Dreyfus. The signature is written in a cursive, flowing style and is positioned below the name "HENRY DREYFUS." and above the initials "P.F.".