

PATENTE DE INVENCION

=====

DOS. 65/151 - CAS. 155

=====

185743

185743



MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO CONTINUO DE FABRICACION DE ANHIDRIDOS".

---

SOLICITANTES: LES USINES DE MELLE, residentes en:  
SAINT-LEGER-LES-MELLE, Deux-Sèvres,  
Francia.

---

Este invento se refiere a un procedimiento continuo de fabricación de anhídridos alifáticos inferiores, que tengan de 4 a 8 átomos de carbono en su molécula, y se aplica de modo especialmente interesante a

5. la fabricación del anhídrido acético.

Desde hace mucho tiempo se ha propuesto el preparar los anhídridos por pirogenación de los ácidos correspondientes. Más recientemente, se ha propuesto obtenerlos sencillamente por oxidación directa del aldehído correspondiente, en medio líquido, por una técnica

10.

185743

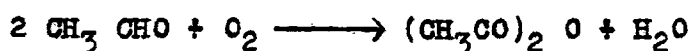
- 2 -

28 SEP



15. análoga a la que se utiliza, por ejemplo, para la síntesis del ácido acético partiendo del acetaldehído o aldehído acético. Si se toma por ejemplo el anhídrido acético, se ha demostrado, en efecto, que, en ciertas condiciones especiales, este anhídrido constituye un producto intermedio en la serie de reacciones que, del aldehído y del oxígeno, conducen al ácido acético pasando por el ácido peracético.

20. Sin embargo, al mismo tiempo que anhídrido, se forma también agua, en cantidad equimolecular con respecto al anhídrido, de acuerdo con la reacción global:



25. El anhídrido y el agua, así en presencia, tienen desde luego tendencia a combinarse, especialmente en caliente, para formar el ácido, punto terminal de la reacción, que sigue las leyes cinéticas de una reacción bimolecular de segundo orden. A esto se debe el que, procediendo sin cuidado, se obtenga un rendimiento muy débil de anhídrido, por combinarse éste casi por completo con el agua.

30. La mayor parte de los métodos propuestos para la fabricación de los anhídridos partiendo de los aldehídos, tienen por objeto evitar esta combinación, a fin de aumentar apreciablemente el rendimiento de la reacción.

35. Por esta razón se ha sugerido el trabajar de modo discontinuo, llevando a cabo con gran rapidez la oxidación de una carga de aldehído, por medio de oxígeno a presión y sometiendo el producto de la reacción a la destilación, incluso antes de que la oxidación sea completa.

40. Los inconvenientes de los métodos discontinuos son dema-



185743

28 SEP

siado conocidos para insistir sobre ellos, sin contar con el peligro representado por la acumulación, por ejemplo, de acetaldehído y de oxígeno en un espacio sometido a presión y en presencia de ácido peracético.

45. Se ha sugerido también el trabajar en presencia de cantidades muy débiles de anhídrido, para reducir su concentración y, por tanto, su combinación con el agua; pero este modo de proceder obliga a destilar grandes cantidades de ácido y, por consiguiente, a tolerar gastos de destilación elevados.

50. También con objeto de disminuir las concentraciones respectivas del agua y del anhídrido, se ha preconizado la utilización de diluyentes inertes, tal como los éteres-óxidos o los esteres. También en este caso, la obligación de emplear grandes proporciones de diluyente ocasiona elevados gastos de destilación, así como pérdidas de diluyente.

55. Finalmente, se han descrito métodos que permiten sustraer el anhídrido formado a la acción del agua, bien por disolución en un diluyente inerte en el mismo baño, o bien por eliminación del agua mediante absorbentes; de todos modos, en opinión de los mismos inventores, el primer método ofrece el inconveniente máximo de "degradar" las sales catalizadoras contenidas en el baño, mientras que las dificultades de empleo y los gastos de recuperación de las sustancias absorbentes, impiden prácticamente la utilización del segundo método.

60. La Sociedad solicitante ha encontrado un procedimiento continuo que, por una parte, evita el empleo de todo producto auxiliar del baño (diluyente, absorbentes,

- 4 -  
185743



te, etc.) y, por otra parte, permite obtener a la vez un rendimiento elevado de anhídrido y una reducción considerable de los gastos de separación del anhídrido de la mezcla de reacción.

75. Este procedimiento consiste esencialmente en preparar un baño catalítico líquido, en el que está en disolución o en suspensión un catalizador de anhídridación, y que se compone de ácido y del anhídrido correspondiente, predominando este último en cantidad, en alimentar este baño, a la vez, con el aldehído generador de este mismo anhídrido, así como con una mezcla gaseosa que contenga oxígeno libre y otro u otros varios gases sin acción química sobre los reactivos y productos de la reacción, conservando desde luego la temperatura del baño en la zona de las temperaturas de anhídridación.
- 80.
- 85.

Procediendo así, se aprecia inmediatamente una doble ventaja.

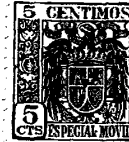
- En primer lugar, teniendo en cuenta el hecho de que el gas de alimentación, empobrecido en oxígeno y que sale del baño, se carga de vapores de los componentes de este baño en proporciones dependientes a la vez de la volatilidad relativa y de las concentraciones respectivas de los componentes, es posible, con un gasto o consumo moderado de gas empobrecido en oxígeno, obtener en el baño una concentración en agua suficientemente débil para que la reacción parásita de hidrólisis del anhídrido se reduzca en alto grado y que, por este medio, puedan conseguirse elevados rendimientos de anhídrido.
- 90.
- 95.

- En segundo término, el gas se carga de una elevada proporción de vapores de anhídrido que, evidente-
- 100.

185743

- 5 -

28



mente, están exentos de catalizador, de modo que, por una parte, el aislamiento de este anhídrido no exige que se le separe del catalizador, operación que, como se sabe, es de gran dificultad; por otra parte, no ex-  
105. trayéndose ya del baño el catalizador, puede servir en aquél indefinidamente para la reacción, lo cual permite una economía suplementaria con respecto a los demás procedimientos.

Con objeto de arrastrar, prácticamente, todo  
110. el agua a medida que se forma, es preciso procurar, por una parte, una riqueza suficientemente grande del baño en anhídrido, y por otra parte una circulación de gas suficientemente elevada. A este respecto, se ha comprobado la ventaja de trabajar con baños que contengan alrededor  
115. del 75% de anhídrido o una proporción más elevada todavía. En cuanto a la corriente o volumen de gas que se esca-  
pa del baño, debe ser, para este objeto, de  $1,2 \text{ m}^3$  por lo menos y, con preferencia, de  $1,5 \text{ m}^3$  aproximadamente por hora y por litro de baño.

120. El procedimiento puede desde luego ponerse en práctica de distintos modos, según el anhídrido que se desee obtener.

Si se ha calculado el volumen de gas con ob-  
jeto de asegurar un arrastre satisfactorio del agua, la  
125. proporción de arrastre del anhídrido no es igual en todos los casos; evidentemente es menor en el caso de un anhídrido relativamente pesado, tal como el anhídrido butírico, que, por ejemplo, en el caso del anhídrido acético.

Si el arrastre del anhídrido es inferior a su  
130. producción, puede desde luego aceptarse que este anhídri-

1 85743 - 6 -

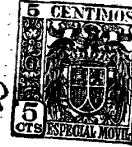


- do se acumula en el baño e interrumpe la reacción cuando el volumen del baño se ha transformado en prohibitivo. Por lo tanto, a este modo de trabajo discontinuo es preferible substituirlo por el trabajo continuo y, de acuerdo con este invento forzar en grado suficiente la circulación de gas para conseguir, al mismo tiempo que el del agua, el arrastre del anhídrido a medida que se forme; de este modo se consigue un estado de régimen en el que el volumen del baño y las concentraciones en éste son
135. prácticamente invariables. Por el contrario, si el arrastre del anhídrido es superior a su producción, por una circulación gaseosa establecida de modo que se consiga un arrastre satisfactorio del agua, es posible, con objeto de regular la constancia del volumen del baño, introducir en él anhídrido y ácido anhídros, especialmente de los que pueden obtenerse partiendo de los vapores extraídos o arrastrados del baño por el gas; esta regulación puede constituir una imposición cuando, deseando lograr un rendimiento muy elevado de anhídrido y, por
140. consiguiente, teniendo que mantener en el baño una concentración muy débil en agua, se hace necesario el forzar la circulación de gas hasta el punto de retirar del baño más anhídrido y más ácido de los que se forman en el mismo tiempo.
145. Se lleva a cabo la reacción de oxidación adoptando, con preferencia, como temperatura de anhídri-  
zación, una temperatura de 30 a 60° aproximadamente y, más especialmente, de unos 40 a 50°. Resulta cómodo operar a la presión atmosférica, pero puede también traba-
150. jarse a una presión ligeramente superior; de todos modos,
- 160.

1 85743

- 7 -

28 SEP



no existe interés en aumentar ésta en alto grado, ya que el coeficiente de arrastre del agua en estado de vapor disminuye a medida que la presión aumenta. Es especialmente ventajoso, para la aplicación del procedimiento, no rebasar los dos o tres kilogramos de presión por centímetro cuadrado.

Como catalizadores, se utilizan, con preferencia, sales metálicas y especialmente sales de metales de valencias múltiples (tales como el cobalto, el níquel, el cobre, el vanadio, etc.) y ácido correspondiente al anhídrido a obtener; estas sales pueden utilizarse solas o mezcladas, a concentraciones que pueden variar de 0,1 a 1% y, con preferencia, de 0,2 a 0,4%.

El gas de oxidación puede ser oxígeno mezclado a cualquier otro gas que no reaccione sobre los cuerpos que entran en la reacción; puede utilizarse, especialmente, el aire, bien sea natural o bien enriquecido o empobrecido en oxígeno, pero pueden emplearse también, en mezcla con el oxígeno o con el aire, hidrocarburos, anhídrido carbónico, etc. De acuerdo con este invento es posible, desde luego, aprovechar una parte de los gases enfriados, después de su paso por el baño, y volverlos a introducir en éste mezclados con nuevo gas de oxidación. De este modo se reduce la cantidad de gases expulsados a la atmósfera y en los cuales es necesario recuperar, por ejemplo por lavado, los vapores arrastrados. Más especialmente, puede utilizarse oxígeno puro; en este caso, antes de su introducción en el baño se mezcla con un gas cualquiera sin acción sobre los cuerpos que participan en la reacción, y se aprovecha en su totalidad este gas

185743

- 8 -



auxiliar, una vez descargado de los vapores que atrastraba, para introducirlo de nuevo en el baño, constituyendo así un circuito cerrado en el que resulta inútil disponer un lavador de gases, y que solo recibe oxígeno.

195. Los gases y vapores que escapan del baño se someten, con preferencia, a un enfriamiento, ventajosamente a una temperatura que no exceda sensiblemente de 10°; el líquido así obtenido contiene, uno en presencia de otro, agua y anhídrido, pero está frío y los riesgos de hidrolisis son muy reducidos. Sin embargo, es interesante deshidratarlo con la mayor rapidez posible, lo cual puede hacerse por destilación en presencia de un cuerpo auxiliar arrastrador o eliminador de agua, tal como el acetato de etilo; de este modo queda una mezcla anhidra de ácido y de anhídrido, que puede separarse en sus componentes, por simple destilación. Este invento no se limita desde luego a estos modos especiales de separación de los componentes de la mezcla hidratada.

210. Este invento es interesante, especialmente, para la fabricación del anhídrido acético, a causa de la considerable importancia de este cuerpo, aunque no se limita a esta aplicación.

215. Este invento puede aplicarse ventajosamente del modo siguiente por medio del aparato cuyo esquema se adjunta a título de ejemplo no limitativo.

220. A, representa un recipiente cilíndrico en el que se realiza la oxidación y que se alimenta, por una parte, con aldehído, por la tubería 1 que contiene un rotámetro o contador 13 y, por otra parte, mediante la tubería 2, con aire fresco y aire empobrecido en oxígeno y

185<sup>-9-</sup>743

28 SEP.



que ya ha servido para la reacción de oxidación.

225. Por medio de un dispositivo mecánico cualquiera B, se consigue una distribución uniforme de gases en el seno del líquido, y se mantiene la temperatura del baño por refrigeración mediante un serpentín C alimentado con agua fría.

230. Los gases escapan de la reacción por 3 y, arrastrando los vapores de los productos de que se han saturado durante su paso, se conducen a un condensador D en el que se enfrían adecuadamente. A la salida del condensador, una parte de los gases se evacúa por 4 y 5, después de pasar por órganos de recuperación E en los cuales, por lavado con agua, por ejemplo, se separan de los gases, vapores de aldehído y de ácido que todavía contenían, mientras que otra parte se manda de nuevo, por un conducto 6 y un ventilador F, a la base del recipiente A. Los tubos 2 y 6 están provistos de aparatos 14 y 15 para medir el gasto o volumen.

240. El líquido frío que sale del condensador D por 7, contiene anhídrido, un poco de ácido, agua y pequeñas cantidades de aldehído; se manda inmediatamente a una columna G llena de acetato de etilo en la que, de acuerdo con el procedimiento de la Patente Española número 135.518 del 7 de Febrero de 1935, la mezcla de ácido y de anhídrido se separa del agua.

245. El aldehído se separa en cabeza en 8 y retorna a la reacción. El agua se retira por 9. Este modo de proceder reduce la hidrólisis al mínimo, prácticamente a menos del 5% del anhídrido contenido en el líquido a destilar. La mezcla anhidra de ácido y de anhídrido que



185743

255. sale por 10, en la base de la columna G, se separa en una columna H en ácido y en anhídrido, que se retiran por 11 y 12 respectivamente. De este modo, tratando acetaldéhid, llegan a obtenerse rendimientos de anhídrido acético puro, después de destilación, de 50 a 80% del aldehido oxidado; el resto se transforma en ácido acético.

260. Como ya se ha dicho, el rendimiento es tanto mejor cuanto más importante es la re-circulación y, si se aumenta ésta, puede ser preciso introducir de nuevo en el baño una parte del anhídrido fabricado, mezclando o no con ácido deshidratado, para evitar una disminución de volumen del baño; para ésto puede incluso utilizarse una parte de la mezcla anhidra retirada de la base de la columna G.

270. EJEMPLO 1 - En un recipiente de oxidación provisto de un dispositivo que permita un contacto íntimo entre gas y líquido, se introducen 240 litros de anhídrido acético, 60 litros de ácido acético y 900 gramos de una mezcla, en partes iguales, de acetato de cobre y de acetato de cobalto.

275. Se calienta a 50° a la presión atmosférica, y se hacen llegar de modo continuo 50 kg. de etanal líquido y 150 m<sup>3</sup> de aire nuevo por hora. Al cabo de poco tiempo se inicia la reacción de oxidación, y es preciso enfriar para mantener la temperatura a 50°.

280. Los gases que escapan del recipiente, se enfrían a una temperatura inferior a 10°, condensándose los vapores de que estaban saturados. Una parte de los gases enfriados que salen del órgano de condensación se aprove-



185743

cha de nuevo y vuelve a mandarse al recipiente de oxidación, en mezcla con aire nuevo, a razón de 300 m<sup>3</sup> de gas, por hora, para 150 m<sup>3</sup> de aire nuevo.

285. Se comprueba que, en estas condiciones, el volumen del baño permanece constante y que su composición se estaciona en el equilibrio, como sigue:

Anhídrido acético	78%
Acido acético	18,5%
Etanal	2,2%
Agua	1,3%

290.

El líquido recogido a la salida del condensador, tiene la composición siguiente:

Anhídrido acético	47%
Acido acético	38,5%
Etanal	7%
Agua	7,5%

295.

Esta composición corresponde a un rendimiento del 59% en anhídrido acético.

EJEMPLO 2 - Se opera en las condiciones y en el aparato

300. que acaba de describirse en el Ejemplo 1, pero se aumenta la cantidad de gases devueltos al baño a 450 m<sup>3</sup> por hora y, al empezar, se introduce en la cuba 270 litros de anhídrido, 30 litros de ácido y 900 gramos de catalizador.

305. Se comprueba que, en estas condiciones, desciende el nivel del baño y, para mantenerlo constante, es preciso añadirle de modo continuo una mezcla de ácido acético y de anhídrido acético en las proporciones respectivas en que se encuentran en el condensado.

310. En este caso, se comprueba que la composición del baño se estabiliza al cabo de un cierto tiempo en las

1 857 43

28 SEP



condiciones de equilibrio, del modo siguiente:

315.	Anhídrido	93,2%
	Acido	3,3%
	Agua	1,1%
	Etanal	2,4%

El líquido condensado que sale del condensador, tiene la composición siguiente; en equilibrio:

320.	Anhídrido	65,6%
	Acido	16,9%
	Agua	11,0%
	Etanal	6,5%

El rendimiento calculado sobre esta composición, es de 82% de anhídrido.

- N O T A -

325. Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que los procedimientos anteriormente descritos son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento. También se hace constar que dicho invento se refiere a una Patente presentada en Francia con fecha 29 de Octubre de 1947, bajo el número 543,913, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo

330. lo que constituye la esencia del invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España: "Procedimiento continuo de fabricación de anhídridos"; caracterizándose por lo siguiente;

335.

1º - Procedimiento continuo de fabricación de

340. anhídridos -alifáticos inferiores que contengan de 4 a 8

1 85743



átomos de carbono en la molécula- por oxidación catalítica en medio líquido, caracterizado por constituirse un baño catalítico líquido en el que está en disolución o en suspensión un catalizador sólido de anhídridación, 345. y que se compone de ácido y del anhídrido correspondiente, este último en cantidad predominante; por alimentar este baño, a la vez, con aldehído generador de este mismo anhídrido así como con una mezcla gaseosa que contenga oxígeno libre y otro u otros varios gases sin acción 350. química sobre los reactivos y productos de la reacción, manteniendo desde luego la temperatura del baño en la zona de las temperaturas de anhídridación.

2º - Procedimiento continuo de fabricación de anhídridos, según lo especificado en la reivindicación 355. 1, caracterizado por el hecho de que el baño catalítico contiene alrededor del 75% de anhídrido o una proporción superior.

3º - Procedimiento continuo de fabricación de anhídridos, según lo especificado en las reivindicaciones 360. 1 o 2, caracterizado por el hecho de que el volumen de gas que escapa del baño es, por lo menos, de  $1,2 \text{ m}^3$  y, con preferencia, de  $1,5 \text{ m}^3$  por hora y por litro de baño, aproximadamente.

4º - Procedimiento continuo de fabricación de 365. anhídridos, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de adoptarse una corriente o volumen de gas suficientemente grande para asegurar, al mismo tiempo que el arrastre del agua, el del anhídrido a medida que se forma.

370. 5º - Procedimiento continuo de fabricación de



375. anhídridos, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de regularse la constancia del volumen o de la composición del baño, o de ambos, por adiciones de anhídrido, de ácido o de mezcla de los dos.

380. 6º - Procedimiento continuo de fabricación de anhídridos, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de llevarse a cabo la reacción de oxidación manteniendo el baño a una temperatura de unos 30 a 60º y, más especialmente, de 40 a 50º aproximadamente.

385. 7º - Procedimiento continuo de fabricación de anhídridos, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el catalizador es una sal o una mezcla de sales de metales de valencias múltiples, especialmente de cobalto, de níquel, de cobre o de vanadio y del ácido correspondiente al anhídrido a obtener, siendo su concentración en el baño de 0,1 a 1% aproximadamente y, con preferencia, de 0,2 a 0,4%.

390. 8º - Procedimiento continuo de fabricación de anhídridos, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que, como mezcla gaseosa, se utiliza aire natural o enriquecido o empobrecido en oxígeno, o incluso oxígeno o aire mezclados con anhídrido carbónico, hidrocarburos, etc.

400. 9º - Procedimiento continuo de fabricación de anhídridos, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho



1 85743 · 28

405. de volver a utilizarse todos o parte de los gases que salen del baño de oxidación para reintroducirlos en este baño después de haber eliminado de los mismos los vapores arrastrados, o también, se constituye un circuito cerrado de gas que atraviesa el baño y al que se añade simplemente oxígeno a medida que se consume.

410. 10º - Procedimiento continuo de fabricación de anhídridos, por aplicación del procedimiento especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la mezcla de gases y vapores que sale del baño se somete a una reducción de temperatura, con preferencia por enfriamiento hasta una temperatura que no exceda de 10º, para obtener un líquido que se deshidrata, ventajosamente, por medio de un

415. cuerpo auxiliar arrastrador o eliminador de agua, tal como el acetato de etilo, líquido que se separa después en sus componentes, pudiendo introducirse de nuevo en el baño, para la regulación de su volumen o de su composición, una parte de los componentes o del líquido anhidro.

420. 11º - Procedimiento continuo de fabricación de anhídridos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria y representado en el dibujo que se acompaña.

425. Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

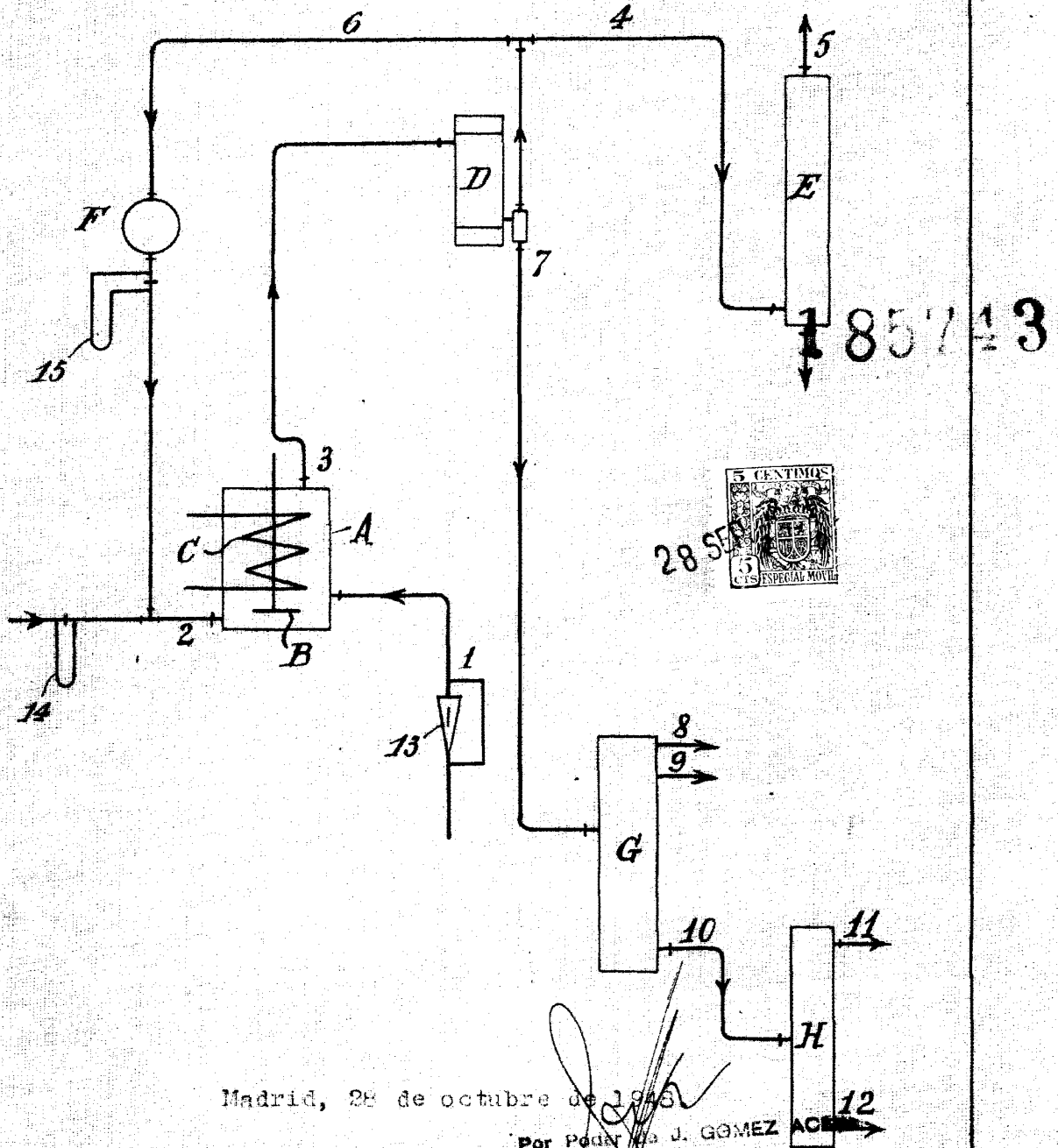
Madrid, 28 de octubre de 1948.

LES USINES DE MEILLÉ,

por Poder de J. GÓMEZ ACEBO

185743

185743



Madrid, 28 de octubre de 1946

Por Poder de J. GOMEZ ACE