

173  
PATENTE DE INVENCION.



=====  
Cas. 164.  
=====

1 93892

1 93892

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Un procedimiento para la obtención de anhídridos alifáticos".

\*\*\*\*\*

Solicitantes : LES USINES DE MELLE, residentes en  
Saint-Léger-lès-Melle, Deux-Sèvres,  
Francia.

.....

- La presente invención se refiere a los procedimientos para la obtención continua de anhídridos alifáticos inferiores por oxidación directa de los aldehidos correspondientes en el seno de un baño líquido constituido por una mezcla del aldehido, del ácido correspondiente de anhídrido idéntico al anhídrido que se haya de producir, de un cuerpo auxiliar considerado a menudo como disolvente y catalizadores salinos, efectuándose la oxidación por medio de aire o por un gas que contenga oxígeno, insuflado
- 5.



1 93 892

10. en el baño.

La presente invención tiene por objeto esencial efectuar la transformación del aldehído en anhídrido con un elevado rendimiento, sin que haya, en grado apreciable, fijación de agua por el anhídrido formado y sin que sea

15. preciso recoger continuamente diluyente o anhídrido en el baño de oxidación.

El invento comprende, particularmente la aplicación como diluyente y para la constitución de por lo menos los tres cuartos del baño de oxidación, cuerpos que

20. tienen puntos de ebullición superiores a 200°, que son químicamente inertes en el dominio de las temperaturas de anhídridación, que son líquidos a dichas temperaturas y que, a la vez, no disuelven el agua, son insolubles en la misma y se mezclan en cualesquiera proporciones con el anhídrido que se haya de producir y el ácido correspondiente, dando mezclas que pueden disolver las sales catalizadoras en las proporciones de empleo habituales.

Tales cuerpos que son extremadamente poco volátiles, hacen entonces el papel designado al de los diluyentes que, simplemente, aumentan considerablemente la volatilidad relativa del agua en el seno del baño de oxidación y de este modo, utilizados en la gran proporción de por lo menos las tres cuartas partes del baño, determinan el arrastre del agua a medida que se ván formando, por la

30. corriente gaseosa que atraviesa este baño, sin que el diluyente en sí sea arrastrado.

No estando sujetos, como todos los cuerpos auxiliares preconizados hasta ahora, a acumular la función de diluyente y otra, generalmente preponderante con relación

35. a esta función de diluyente, los cuerpos aplicados según la invención, no llevan consigo los inconvenientes unidos

40.

13 JUL.



193892

al empleo de estos cuerpos auxiliares multifuncionales.

45. La proporción de diluyente o mezcla de diluyentes que responde a la definición mencionada anteriormente está comprendida de preferencia, entre 75 y 90% del peso total del baño.

50. No hay límite superior al punto de ebullición del diluyente, con la condición de que este último sea líquido en las condiciones operatorias y de que su viscosidad no sea demasiado elevada, lo que tendría por objeto disminuir el contacto íntimo entre el líquido y el gas.

55. La Sociedad solicitante ha descubierto que entre los cuerpos que responden a estas diferentes condiciones, los ésteres dan resultados especialmente interesante. Pueden emplearse cualesquiera clases de ésteres ya estén formados por la combinación de un ácido mineral, de un ácido orgánico, alifático o aromático, de un mono-ácido o de un di-ácido con un alcohol un poliol o un fenol.

60. La reacción de oxidación se efectúa operando a temperaturas comprendidas entre 40 y 100° según la naturaleza del anhídrido a obtener, debiendo ser por ejemplo, la temperatura más elevada para el anhídrido butírico que para el anhídrido acético.

65. Como catalizadores se utilizarán de preferencia sales metálicas, en particular las sales de metales de valencias múltiples (como el cobalto, el níquel, el cobre, el vanadio, etc...) y el ácido correspondiente al anhídrido a obtener pudiendo emplearse estas sales ya sea solas o en mezcla a concentraciones que pueden variar entre 0,1 a 70. 1% y, de preferencia, de 0,2 a 0,4% del peso del baño.

El gas de oxidación puede ser aire u oxígeno mezclado con gas inerte; según un modo de ejecución del invento, se puede tomar una parte de los gases refrigerados

13 JUL. 193892



75. después de su paso por el baño y volverlos a introducir en este último mezclado con gas de oxidación nuevo.

La Sociedad solicitante ha descubierto - y esto constituye una particularidad de la invención - que en los gases admitidos en el aparato de oxidación, la presión parcial del oxígeno debe ser, en cuanto sea posible, inferior a 76 mm. y de preferencia comprendida entre 23 y 60, lo cual, cuando se trabaja a la presión atmosférica, corresponde a proporciones en oxígeno inferiores a 10% y de preferencia, comprendidas entre 3 y 8%. De este modo se evita la formación de peróxidos como el ácido peracético, lo cual reduce los peligros de explosión. Además, se obtienen rendimientos más elevados, porque siendo la oxidación menos intensa, se reduce la proporción de productos secundarios resultantes, ya sea de la descomposición de los peróxidos inestables, o ya sea de la oxidación directa de la materia prima.

Se ha descubierto también que era conveniente mantener la concentración del aldehído en el baño de oxidación a un valor inferior a 5%, sin que sea, sin embargo, inferior a 0,3%. En la práctica, la concentración en aldehído se mantendrá entre 1 y 2% del baño.

Los gases y vapores que escapan del baño se someten, de preferencia, a una refrigeración a una temperatura que no exceda sensiblemente de 15° enviándose de nuevo el gas residuario al oxidador. El caudal de gas en circulación está comprendido ventajosamente entre 1m<sup>3</sup> y 3m<sup>3</sup> por litro del baño y, de preferencia entre 1,8 y 2,5m<sup>3</sup>.

Se puede trabajar no tan solo a la presión atmosférica, sino también a presiones diferentes, tanto superiores como inferiores a la presión ordinaria.

El invento puede ejecutarse, de un modo favo-

193892 JUL. 1956



rable del modo siguiente y trabajando en el aparato que esquemáticamente se representa en el dibujo que acompaña a la presente descripción, sin que, sin embargo, este esquema sea limitativo.

110. En el recipiente cilíndrico 1 provisto de un dispositivo conveniente de puesta en contacto de los gases y de los líquidos, por ejemplo, una placa porosa, se hace llegar por un tubo 2 el aldehído que se haya de oxidar, por ejemplo el etanol. El calor de reacción se extrae por
115. medio de un dispositivo cualquiera que puede ser, por ejemplo un refrigerante exterior 4 en el que circula por medio de una bomba 3 una parte del baño de oxidación. Un tubo 26 permite que se vaya introduciendo en el recipiente 1, diluyente y catalizadores.
120. Los gases de oxidación llegan por un tubo 13 y después de haber cedido una parte de su oxígeno para ejecutar la oxidación escapan por un tubo 5 arrastrando con ellos los productos de la reacción anhídrida, ácido y agua, así como una parte del etanol que ha escapado a la
125. oxidación. Estos gases pasan sucesivamente a dos condensadores 6 y 7 refrigerados respectivamente con agua y con salmuera. La mayor parte de los vapores se condensa y se separa de los gases residuarios en un separador 8. El líquido separado pasa por un tubo 9 hacia un sistema de
130. separación conveniente de los cuatro constituyentes, que no vá representado en el dibujo, que puede ser por ejemplo, el que la Sociedad solicitante ha descrito en su patente española N<sup>o</sup> 136.518.
135. Después que ha tenido lugar la separación de los líquidos, los gases escapan del separador 8 por un tubo 10 y se dividen en dos partes: la parte más importante se dirige, a través de un tubo 11 hacia un ventilador 12 de

13 JUL



1 93 892

donde es enviada de nuevo al aparato oxidador 1 por medio de un tubo 13.

140. La otra parte, que representa la cantidad necesaria para eliminar el azoe introducido al mismo tiempo que el oxígeno y conservar la proporción de oxígeno conveniente en la mezcla en circulación, es enviada por medio de un tubo 14 a una columna de lavado 15 regada en la
145. parte superior por un disolvente que de preferencia será idéntico al diluyente del que se guarnece al salir del aparato de oxidación 1. Este disolvente disuelve el etanol, el ácido y el anhídrido que pueden subsistir en los gases despues de condensación y los gases completamente desprovistos de sus vapores, escapan a la atmósfera por un tubo
150. 16. El líquido de lavado que sale de la columna es enviado a un compensador de temperatura 18, después a un calentador 19 y entra en una columna 20. En la base de esta columna 20, se introduce, por un tubo 21, aire fresco destinado a
155. mantener la concentración en oxígeno de la mezcla gaseosa en circulación. Este aire se carga de los productos que habia disuelto el disolvente en la columna 15 y es conducido de nuevo por un tubo 22 al circuito de oxidación, de preferencia al tubo 11.
160. El disolvente desprovisto de los líquidos orgánicos sale de la base de la columna 20 por un tubo 23 y recogido de nuevo por una bomba 24, pasa al compensador 18 donde cede su calor al disolvente que entra en la columna 20, despues pasa a un refrigerante 25 que le pone a la
165. temperatura conveniente para la operación de lavado y entra en la columna de lavado 15 a través del tubo 17.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, permitirán comprender fácilmente el modo en que el invento puede ejecutarse.

13 JUL



193892

170. EJEMPLO 1:

Se introducen en el recipiente de reacción:

80 kg. de benzoato de butilo.

16 kg. de anhídrido acético.

4 kg. de ácido acético en el que se disuelve

175.

500 grs. de acetato de cobalto; 100 grs. de acetato de cobre y 50 grs. de acetato de níquel.

1,5 kg. de acetaldehído.

Esta mezcla una vez que se ha puesto a 55° se

180.

introduce en ella por medio de un dispositivo apropiado, una corriente de 25 m<sup>3</sup>/h de aire. Tan pronto como se inicia la reacción de oxidación, lo cual se notará en que la temperatura del baño se eleva y que es preciso refrigerar para mantener la temperatura a 55°, se alimenta con acetaldehído

185.

a razón de 25 kg/h y se pone en circuito el gas residual después de refrigeración a +5° y separación de los productos condensados a razón de 125 m<sup>3</sup>/hora.

En estado de equilibrio, la concentración del oxígeno en el gas que penetra en el baño se mantiene a 7%.

190.

Las concentraciones de los productos contenidos en el baño se mantienen iguales a las del baño de partida.

Se ha comprobado entonces que el condensado obtenido por refrigeración de los gases que salen del recipiente de reacción tiene la composición siguiente:

195.

Anhídrido acético	56%
Ácido	22,2%
Agua	10%
Acetaldehído	11,8%

Esta composición corresponde a un rendimiento

200.

de transformación en anhídrido de 75% del aldehído oxidado. El aldehído oxidado corresponde a 84% del aldehído utilizado.

EJEMPLO 2:

Composición de la mezcla en estado de equilibrio:

13 JUL.



193892

- 205. 78 kg. de ftalato de metilo (di-orto)
- 20 kg. anhídrido acético
- 2 kg. ácido acético
- 2 kg. acetaldehído
- 200 gr. acetato de cobalto
- 210. 20 grs. acetato de plata.

Temperatura : 55°

Caudal de aire fresco : 20 m<sup>3</sup>/h.

Caudal de gas vuelto al circuito : 145 m<sup>3</sup>/h.

Concentración en oxígeno : 8%

- 215. Condensado a + 5° :

Anhídrido 57%

Acido 20%

Agua 10,2%

Acetaldehído 12,8%

- 220. Rendimiento en anhídrido : 77%

EJEMPLO 3:

Composición de la mezcla en estado de equilibrio :

- 225. 84 kg. ftalato de butilo (di-orto)
- 18 kg. anhídrido acético
- 2 kg. ácido acético
- 1 kg. de acetaldehído
- 50 grs. acetato de cobalto
- 500 grs. acetato de cobre

- 230. Temperatura : 50°

Caudal de aire fresco: 10 m<sup>3</sup>/h.

Caudal de gas devuelto al ciclo: 160 m<sup>3</sup>/h.

Concentración en oxígeno : 7,5%

Condensado a + 5° :

- 235. Anhídrido 54,8%

Acido 17,5%

Agua 9,7%

Acetaldehído 18%

Rendimiento en anhídrido : 78,6%

- 240. EJEMPLO 4:

Composición de la mezcla en estado de equilibrio:

193892 <sup>13 JUL.</sup>



- 245. 80 kg. benzoato de alilo  
17 kg. anhídrido acético  
4 kg. ácido acético  
1,5 kg. acetaldehído  
100 grs. acetato de cobalto  
100 grs. acetato de cobre  
20 grs. acetato de plata.

- 250. Temperatura : 53°  
Caudal de aire fresco : 20 m<sup>3</sup>/h  
Caudal de gas devuelto al circuito: 180 m<sup>3</sup>/h  
Concentración en oxígeno : 6%  
Condensado a + 10° :

- 255. Anhidrido 64%  
Ácido 16,2%  
Agua 11,5%  
Acetaldehído 8,3%

Rendimiento en anhídrido : 82,5%

- 260. Transformación del acetaldehído : 89%.

EJEMPLO 5:

Composición de la mezcla en estado de equilibrio:

- 265. 85 kg. benzoato de amilo  
12 kg. de anhídrido acético  
2 kg. de ácido acético  
1 kg. de acetaldehído  
100 grs. acetato cobalto  
200 grs. acetato cobre

- 270. Temperatura : 54°  
Caudal de aire fresco : 15 m<sup>3</sup>/h.  
Caudal de gas devuelto al circuito: 235 m<sup>3</sup>/h.  
Concentración en oxígeno: 5%  
Rendimiento en anhídrido: 88%  
275. Transformación del aldehído: 80%.

EJEMPLO 6:

Composición de la mezcla en estado de equilibrio:

13 JUL.



193892

- 280. 75 kg. maleato de dibutilo
- 23 kg. anhídrido acético
- 1 kg. de ácido acético
- 1 kg. de acetaldehido
- 100 grs. acetato de cobalto
- 50 grs. acetato de cobre.

- 285. Temperatura : 52°
- Caudal de aire fresco : 50 m<sup>3</sup>/h. contados a la presión atmosférica.
- Presión : 250 m/m de mercurio
- Rendimiento en anhídrido : 80%
- 290. Presión parcial del oxígeno : 53 m/m
- Transformación del aldehido : 40%.

EJEMPLO 7:

- Composición de la mezcla en estado de equilibrio:
- 295. 85 kg. estearato de butilo
- 13 kg. anhídrido acético
- 1 kg. ácido acético
- 1 kg. acetaldehido
- 80 grs. acetato de cobalto.
- 300. 150 grs. acetato de cobre.
- 20 grs. acetato de plata.
- Temperatura : 53°
- Presión : 1 kg. sobre la presión atmosférica.
- Caudal de aire fresco : 20 m<sup>3</sup>/h contados a la presión atmosférica.
- 305. Caudal de gas devuelto al circuito: 240 m<sup>3</sup>/h. a 1 kg. de presión.
- Concentración en oxígeno : 3%
- 310. Rendimiento en anhídrido : 79%
- Transformación del aldehido : 95%

EJEMPLO 8:

Composición de la mezcla en estado de equilibrio:

193892<sup>3</sup>JUL.



315. 75 kg. tributirato de glicerol  
22 kg. anhídrido acético  
1,5 kg. ácido acético  
1,5 kg. acetaldehído  
120 grs. acetato de cobalto
320. 80 grs. acetato níquel  
100 grs. acetato cobre

Temperatura : 50°.

Caudal de aire fresco : 25 m<sup>3</sup>/h.

Caudal de gas devuelto al circuito: 225 m<sup>3</sup>/h.

325. Concentración en oxígeno : 6%  
Rendimiento en anhídrido : 85%

EJEMPLO 9:

Composición de la mezcla en estado de equilibrio:

330. 80 kg. fosfato tributílico  
17 kg. anhídrido acético  
2 kg. ácido acético  
1 kg. acetaldehído  
50 grs. acetato plata
335. 100 grs. acetato níquel  
100 grs. acetato cobre.

Temperatura : 55°

Caudal de aire fresco 20 m<sup>3</sup>/h.

Caudal de gas devuelto al circuito: 240 m<sup>3</sup>/h.

340. Concentración en oxígeno : 4%  
Rendimiento en anhídrido : 90%

EJEMPLO 10:

Composición de la mezcla en estado de equilibrio:

345. Como en el Ejemplo 3, reemplazando el italato de butilo por una mezcla en partes iguales de benzoato de ortotolilo y de borato tributílico.

Concentración en oxígeno : 9%

Rendimiento en anhídrido : 75%

350. EJEMPLOS 11 y 12:

Como en el Ejemplo 4 reemplazando el benzoato de

193892

13 JUL



alilo por benzoato de tetrahidrofurfurilo o bien por acetato de citronelilo. Los mismos resultados.

EJEMPLOS 13 y 14:

355. Como en el Ejemplo 9 reemplazando el fosfato tributílico por fenilacetato de etilo o dibromomalonato de dietilo.

N O T A

360. Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que las disposiciones anteriormente indicadas 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 15 de julio de 1949, bajo el nº 575.499, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del mismo y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España: "Un procedimiento para la obtención de anhídridos alifáticos", caracterizándose por lo siguiente:
365. to se refiere a una Patente presentada en Francia con fecha 15 de julio de 1949, bajo el nº 575.499, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del mismo y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España: "Un procedimiento para la obtención de anhídridos alifáticos", caracterizándose por lo siguiente:
370. 1º.- Un procedimiento para la obtención de anhídridos alifáticos, por oxidación directa de los aldehidos correspondientes por medio de un gas que contiene oxígeno, en el seno de un baño líquido, caracterizándose por el hecho de que, además del aldehido, del ácido correspondiente, del anhídrido idéntico al anhídrido que se haya de producir y de los catalizadores salinos, el baño contiene, a razón de tres cuartos por lo menos de su peso, un diluyente o mezcla de diluyentes que tienen puntos de ebullición superiores a 200º, son químicamente inertes en el dominio de las temperaturas de anhídridización, son líquidos a dichas

375. 1º.- Un procedimiento para la obtención de anhídridos alifáticos, por oxidación directa de los aldehidos correspondientes por medio de un gas que contiene oxígeno, en el seno de un baño líquido, caracterizándose por el hecho de que, además del aldehido, del ácido correspondiente, del anhídrido idéntico al anhídrido que se haya de producir y de los catalizadores salinos, el baño contiene, a razón de tres cuartos por lo menos de su peso, un diluyente o mezcla de diluyentes que tienen puntos de ebullición superiores a 200º, son químicamente inertes en el dominio de las temperaturas de anhídridización, son líquidos a dichas
380. 1º.- Un procedimiento para la obtención de anhídridos alifáticos, por oxidación directa de los aldehidos correspondientes por medio de un gas que contiene oxígeno, en el seno de un baño líquido, caracterizándose por el hecho de que, además del aldehido, del ácido correspondiente, del anhídrido idéntico al anhídrido que se haya de producir y de los catalizadores salinos, el baño contiene, a razón de tres cuartos por lo menos de su peso, un diluyente o mezcla de diluyentes que tienen puntos de ebullición superiores a 200º, son químicamente inertes en el dominio de las temperaturas de anhídridización, son líquidos a dichas

13 JUL



193892

385. temperaturas, no disuelven el agua, son insolubles en la misma y se mezclan en cualesquiera proporciones con el anhídrido que se haya de producir así como con el ácido correspondiente dando mezclas susceptibles de disolver las sales catalizadoras en las proporciones habituales de empleo.

390. 2º.- Un procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizándose por el hecho de que los diluyentes pertenecen a la categoría de los ésteres de ácidos minerales o de ácidos orgánicos carboxílicos siendo estos ácidos mono-ácidos o diácidos.

395. 3º.- Un procedimiento según reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que los ésteres se derivan de mono-alcoholes, de poli-alcoholes o de fenoles.

400. 4º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado por el hecho de que la proporción ponderal del baño de oxidación en diluyentes es de 75 a 90%.

5º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque se efectúa la reacción a una temperatura de 40 a 100º.

405. 6º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el gas oxidante es un gas en el que la presión parcial del oxígeno es inferior a 76 mm de mercurio, comprendida en particular entre 23 y 60 mm, siendo este gas insuflado de preferencia en una proporción de tres metros cúbicos por litro de baño y por hora.

410. 7º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque se mantiene la concentración del aldehído en el baño a un valor inferior a 5%, pero por lo menos igual a 0,3%

415. 8º.- Un procedimiento según una cualquiera de las

13 JUL 1950

193892



reivindicaciones 1 a 7 caracterizado por el hecho de que se someten a una refrigeración a una temperatura que no exceda sensiblemente de los 15º, los gases y vapores que escapan del baño que se alimenta de aldehído de un modo continuo, se envía de nuevo directamente una parte del gas residuario en el baño y se somete el resto antes de arrojarle, a un lavado por disolvente para recuperar las substancias valiosas que todavía pueda contener.

420. 9º.- Un procedimiento según reivindicación 8ª, caracterizado por el hecho de que se constituye para el disolvente, un circuito que comprende además de la zona de lavado, una zona de extracción de las substancias valiosas, en las que el disolvente cargado de dichas substancias se pone en contacto con gas fresco dirigido hacia el baño de oxidación de modo que este gas arrastre las referidas substancias.

430. 10º.- Un procedimiento según reivindicación 9ª, caracterizado por el hecho de que, en el circuito, el disolvente se somete a variaciones de temperatura de modo que se presente relativamente frío para el lavado y relativamente caliente para la extracción.

440. 11º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por el hecho de que el disolvente es un diluyente o una mezcla de diluyentes de la clase definida en las reivindicaciones 1, 2 o 3.

445. 12º.- Un procedimiento para la obtención de anhídridos alifáticos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

Esta memoria consta de catorce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

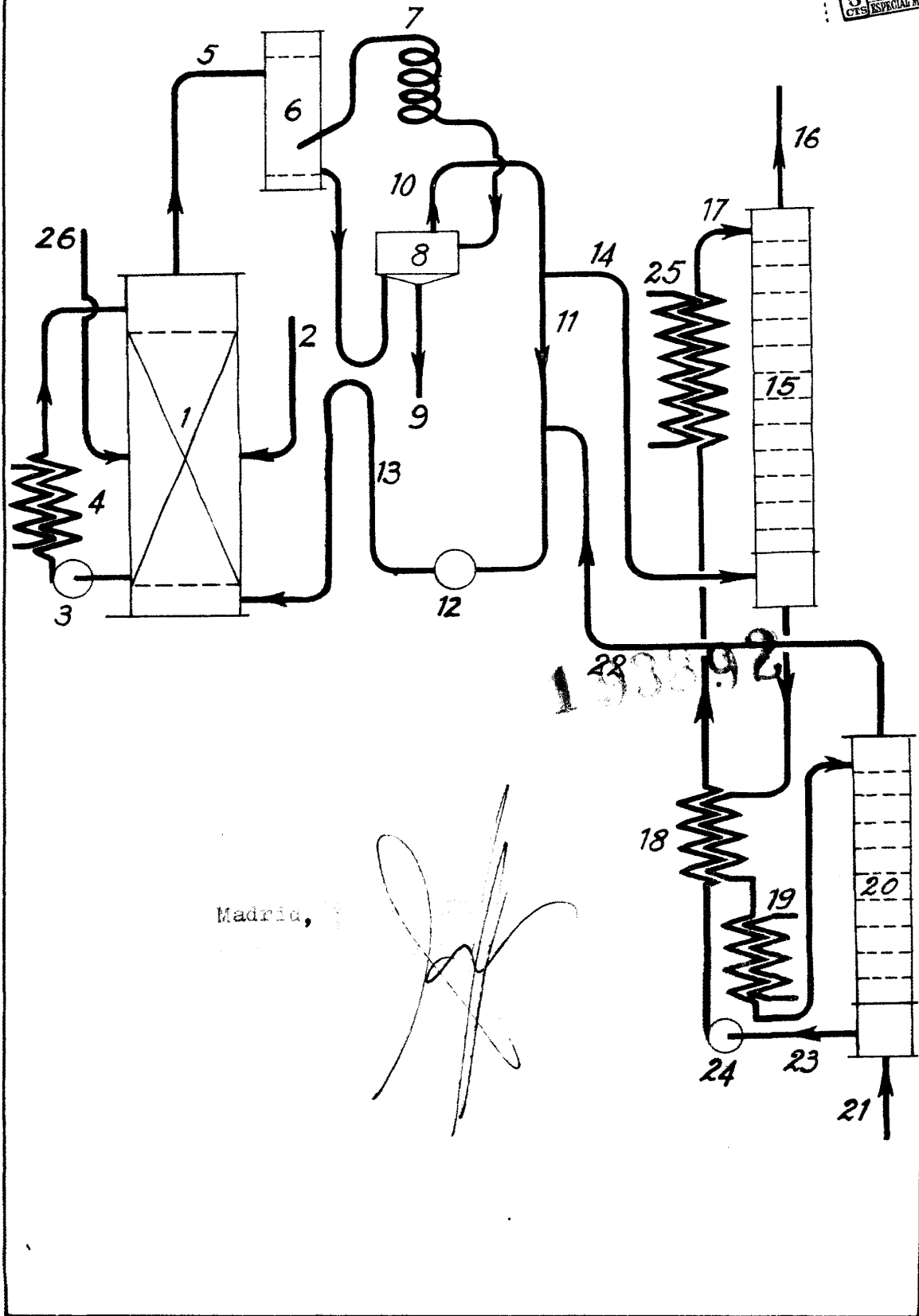
13 JUL 1950

LES USINES DE MELLE.

Per Poder de J. GOMEZ ACERO

193892

193892



193892

Madrid,

*[Handwritten signature]*