



221707

221707

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE LA

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de la Firma STUDIEN- UND VERWERTUNGS-GESELLSCHAFT m.b.H., entidad alemana, residente en MÜLHEIM- RUHR (ALEMANIA), Kaiser Wilhelm Platz 2., por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ACIDOS CARBONICOS".

--o-o-o-o-o-o-o--

El objeto de la patente es la fabricación de ácidos carbónicos de olefinas y óxido carbónico en presencia de catalizadores como ácidos sulfúricos, fluorhidrio, efectuándose la doble descomposición primero sin adición de agua en presencia de catalizadores con poca agua, o sin agua, especialmente con ácidos sulfúrico de por lo menos 90 % de concentración, de fluorhidricoanhidro solo o con adición de fluoruro bórico, en fase líquida, siendo absorbido luego el producto de la doble descomposición en agua y acabado de la manera conocida.

Según este sistema debe aplicarse para la doble descomposición de una molécula de olefina por lo menos tres moléculas



221707

de ácidos sulfúricos, y para la obtención de extracciones extraor-
dinarias de ácido carbónico hasta 5 a 10 moléculas de ácido sulfú-
rico. Estas indicaciones corresponden a las olefinas normales y no
15 ramificadas, por ejemplo propeno, n-buteno, los dos n-pentenos etc..
En las olefinas ramificadas, por ejemplo en los iso-butenos son las
proporciones algo más favorables, o sea que se llega con menos áci-
do sulfúrico. Trabajando con ácido sulfúrico es sin embargo neces-
rio, que después de terminar la doble descomposición se diluya mucho
20 con agua, para separar el ácido carbónico producido de su mezcla con
el ácido sulfúrico. Por este procedimiento precisase reconcentrar
continuamente grandes cantidades de ácido sulfúrico diluido, siendo
dificultada o hecha imposible respectivamente esta reconcentración
del ácido sulfúrico por el hecho de que además de la síntesis del
25 ácido carbónico se realiza como reacción secundaria en volumen más
o menos grande la formación de ácido oxisulfónico. El mismo no se
deja separar tan sencillamente del ácido sulfúrico, ocasionando al
evaporarse el ácido sulfúrico desde cierta concentración una carbu-
ración o embreamiento respectivamente del ácido bajo la formación
30 de dióxido sulfúrico. Por consiguiente debe procederse oportunamen-
te a una regeneración del ácido sulfúrico en lugar de la simple re-
concentración del mismo, existiendo para esto ya procesos técnica-
mente experimentados. Pero también mediante estos procesos no pue-
de evitarse un aumento considerable de los gastos para el procedi-
35 miento.

Ya se han realizado numerosos ensayos con el objeto de
suprimir la formación de ácidos oxisulfónicos estorbantes. En estos
procedimientos se ha logrado ya eliminar ampliamente la formación
de ácido oxisulfónico, aplicando especialmente bajas temperaturas
40 de reacción de 10 grados aproximadamente y más bajas. Esto no exclu-
ye que las pequeñas cantidades de ácido oxisulfónico que sigue exis-
tiendo dan lugar a una carburación del ácido sulfúrico al reconcen-

221707 10



trarlo.

45 Ahora se ha encontrado que contrario a la dilución del
producto de reacción con mucha agua que es necesario después de
la introducción de óxido carbónico, aplicando ácido sulfúrico con-
centrado, pueden ser separados sin dificultad y con muy buenos re-
sultados los ácidos carbónicos obtenidos de olefinas, preferente-
mente olefinas terciarias, por ejemplo, iso-butenos, 2-metil-pen-
50 teno-1, 2-etil-hexeno-1 y otras olefinas ramificadas en el doble
enlace, sin que sea necesaria esta dilución con agua, cuando se
aplica como catalizador ácido bórico de mono-oxifluoruro $H(BF_3OH)$
o sus mezclas complejas con ácidos inorgánicos por ejemplo, ácidos
fosfóricos o ácidos sulfúricos, respectivamente. La reacción de -
55 las olefinas se realiza extraordinariamente bien y rápida, siendo
bastante que, después de haberse realizado la primera reacción par-
cial, o sea la introducción del óxido carbónico, se añada solamen-
te la cantidad estequiométricamente necesaria para efectuar la se-
paración del ácido carbónico del catalizador nuevamente utilizable.

60 Las combinaciones complejas de trifluoruro bórico con
ácidos inorgánicos que se debe aplicar en el procedimiento según
invención, ya fueron descritas como catalizadores apropiadas para
la doble descomposición de alcoholes alifáticos, con óxido carbó-
nico en ácidos orgánicos, aunque se aplica aquí condiciones de ope-
65 ración muy altas trabajándose a una temperatura entre 150 y 400°.
y una presión entre 25 y 900 atmósferas. Aquí se cuenta también
con la posibilidad de aplicar olefinas en lugar de los alcoholes.
En este caso es sin embargo esencial el que esté presente vapor de
agua cuando deben producirse ácidos.

70 Las combinaciones complejas de trifluoruro bórico con
ácidos inorgánicos, por ejemplo ácidos fosfóricos que deben ser
aplicados en el procedimiento según la invención sin agua o en pre-
sencia de poca agua, permiten con la doble descomposición de ole-

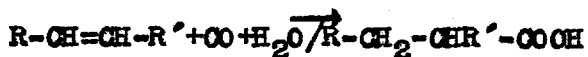
221707



75 finas, preferentemente olefinas ramificadas en el doble enlace con óxido carbónico, en ácidos carbónicos condiciones de reacción muy suave, como temperaturas preferentemente del ambiente o debajo y presiones de no más de 100 atmósferas.

80 Tambien se puede trabajar en el procedimiento según la invención a temperaturas hasta 100°, siendo la presión preferentemente entre 50 y 100 atmósferas.

Es posible trabajar primero completamente sin agua conforme el procedimiento según invención, aunque sea indispensable la presencia de agua según la ecuación de reacción general.



85 Conforme el procedimiento según la invención se debe añadir agua solamente después de la reacción con el ácido carbónico.

Es conveniente producir de la manera conocida el catalizador de trifluoruro bórico-ácido fosfórico a elevada temperatura, aproximadamente a 100°. o sea que se introduce el trifluoruro bórico a 100°. hasta la saturación en ácido fosfórico de por ejemplo 85% de concentración.

90 De una manera especialmente normal se puede realizar la doble composición de olefinas terciarias, o sea tales que estan ramificadas en el doble enlace trifluoruro bórico-ácido fosfórico como catalizador.

95 En el ejemplo de la doble descomposición del iso-buteno o 2-metil-penteno-1 con el complejo de trifluoruro bórico-ácido fosfórico como catalizador se presenta el modo de operación según la invención especialmente claro. Si se establece por ejemplo un catalizador que ha sido obtenido de 240 gramos de H₃PO₄ de 85% de concentración por saturación a 100°. con 225 gramos de BF₃, presentando probablemente una mezcla de una molécula de ácido bórico de mono-oxifluoruro H (BF₃OH) y dos moléculas de ácido ortofosfórico, ligados en forma compleja a BF₃, entonces

100

221707



son descompuestos doblemente con esto a una temperatura de 4-10°.
105 y una presión de CO de 75-100 atmósferas aproximadamente 6 moléculas de 2-metil-penteno-1, siendo aquí conveniente introducir a presión, después de cada dos moléculas de olefinas, aproximadamente 1,5 moléculas de agua. La doble descomposición se realiza extraordinariamente rápida no descendiendo más la presión de CO después de que
110 es inyectada la olefina. Después de vaciar el producto del autoclave se añade todavía la cantidad restante teóricamente necesaria de agua de forma que sean pues en total 6 moléculas, obteniéndose entonces al momento, o sea sin más adición de agua, una separación completa en la capa inferior que es el catalizador y la capa superior
115 que es el ácido carbónico. El catalizador puede aplicarse nuevamente para otras dobles descomposiciones. Contrario a la operación con ácido sulfúrico concentrado no se precisa aquí ninguna regeneración o reconcentración respectivamente. Del fluoruro bórico pasa sin embargo siempre algo a la capa orgánica, dejándose sin embargo extraer
120 al lavar con un poco de agua inyectándose este agua del lavado con la próxima preparación en el autoclave. Los resultados en ácido carbónico obtenidos en el procedimiento según la invención son extraordinariamente buenos. Se puede obtener 85% de ácido en total consistiendo el 80% en C₇-ácido carbónico calculado teóricamente.

125 Para el complejo del catalizador puede elegirse también otras proporciones en la mezcla, saliendo por ejemplo de ácido fosfórico de 80% de concentración, que también es saturado a 100° con trifluoruro bórico. En este caso recaen en una molécula de H₃PO₄-BF₃ aproximadamente 4 moléculas de ácido bórico de mono-oxifluoruro H
130 (BF₃OH), realizándose también con esta mezcla de la doble descomposición de por ejemplo 2-metil-penteno-1 con CO completamente normal. La elaboración se realiza como se ha descrito antes.

Aplicando como catalizador ácido bórico de mono-oxifluoruro producido por saturación de agua bajo refrigeración con trifluoruro



135 bórico se obtenía así mismo resultados satisfactorios. Acido fós-
forico concentrado aplicado solo resulta por el contrario comple-
tamente inactivo.

Se puede considerar la mezcla de ácido sulfúrico y fluo-
ruro bórico de igual valor como la combinación ácido fosfórico-
140 ácido bórico de monooxifluoruro.

En la doble descomposición de 2-metil-penteno-1 con un
catalizador que es producido de H_2SO_4 de 85% por saturación a 100%.
con trifluoruro bórico, se obtenía mediante un rápido desarrollo
de la reacción también buenos resultados de ácido carbónico. Se
145 trabajaba de tal manera que el catalizador recuperado del proceso
anterior era activado por la adición de una pequeña cantidad de
catalizador fresco. De esta manera podía transformarse 9 prepara-
ciones en total con 7'4 moléculas de H_2SO_4 (=737 gramos) y 3'5 mo-
léculas de BF_3 (=241 gramos) no menos de 45 moléculas de 2-metil-
150 penteno-1 (=3.800 gramos) con una extracción de ácido carbónico
de 90% de término medio. Después de estas 9 preparaciones fué in-
terrupta la serie de ensayos sin que se notara señales alguna
de una disminución de la actividad del catalizador.

Conforme el procedimiento según la invención se puede
155 trabajar sobre todo con más ventaja, en lo que se refiere a los
gastos del catalizador, cuando se aplica un catalizador que debi-
do a los elevados gastos por BF_3 no consiste en ácido bórico de
monooxifluoruro solo, sino que contiene además del BF_3 un elemen-
to más barato como segundo integrante para la combinación comple-
160 ja, tal como por ejemplo H_3PO_4 o H_2SO_4 , siendo conveniente que el
catalizador contenga solamente tanto del BF_3 como sea preciso para
formar un complejo activo de $H_3PO_4-BF_3$ o $H_2SO_4-BF_3$.

Ejemplo I.

En un autoclave V4A-Extra con agitador magnético de 5
165 litros fué vertido como catalizador 1 litro de una mezcla compleja



de ácido fosfórico y ácido bórico de monoxifluoruro. Este catalizador se obtuvo mediante introducción de fluoruro bórico gaseoso a 100%. en ácido fosfórico de 85% de concentración hasta la saturación, teniendo aproximadamente la composición siguiente:

170 $2 (H_3PO_4BF_3) + H(BF_3OH)$. Después de introducir óxido carbónico a presión hasta 100 atmósferas fueron inyectados mediante una bomba de circulación por presión en el curso de 5 horas 480 gramos de isobuteno (correspondiendo aproximadamente a 8'5 moléculas), manteniéndose en el autoclave una temperatura de reacción desde

175 5 hasta 10%. Después de la introducción a presión de 2 moléculas de isobuteno cada vez fué inyectada además una molécula de agua (=18 gramos). Una vez terminado el tratamiento con óxido carbónico fué vaciado el producto de reacción, añadiéndose al mismo la

180 cantidad de agua restante todavía necesaria teóricamente (aproximadamente 4 moléculas), realizándose una separación en dos capas siendo la capa inferior del catalizador que era devuelto nuevamente al autoclave mientras que el ácido carbónico que flotaba en la superficie era elaborado junto con los productos de reacción de las preparaciones siguientes. De la manera descrita se

185 obtuvo en 10 preparaciones con un total de 4,8 kilos de isobuteno, 6,8 kilos de un producto de reacción el cual, después de la separación, suministraba por encima de las sales alcalinas 652 kilos de ácidos carbónicos además de 600 gramos de aceite neutro. Los ácidos carbónicos fueron sometidos luego a la destilación

190 fraccionada al vacío, encontrándose como componente principal con 72,5% el ácido acético trimetílico ($Kp_{20} = 76'5$, $Fp = 35'5^{\circ}$.) además del 13 % de ácido de C_9 y 14'5 % de ácidos de mayor volumen molecular.

Ejemplo 2°.

195 En un autoclave V4A-Extra de dos litros con agitación magnética se virtió 465 gramos del catalizador complejo de ácido

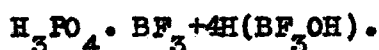
221707



fosfórico-ácido bórico de monoxifluoruro, manteniéndose una presión de óxido carbónico de 75 atmósferas. A una temperatura de reacción desde 5 hasta 10 gramos se inyectó luego 500 gramos = aproximadamente 6 moléculas de 2-metil-penteno-1 en un tiempo de ensayo de 3 horas, introduciéndose después de la adición de 2 moléculas de olefinas cada vez 1'5 moléculas de agua. Una vez terminado el tratamiento con óxido carbónico fué vaciado el contenido del autoclave y separado por adición de la cantidad restante de agua todavía necesaria teóricamente en la capa inferior del catalizador y la capa superior del ácido carbónico. El catalizador separado se utilizó todavía para cuatro operaciones, de forma que fueron en total 30 moléculas de 2-metilpenteno-1. Estos 2'5 kilos de olefina suministraban 3'9 kilos de un producto en bruto del cual eran extraídos los ácidos carbónicos con lejía de potasa y seguidamente liberados otra vez por ácido clorhídrico. La extracción de ácidos carbónicos importaba 3'4 kilos además de 0'5 kilos de aceite neutro. La destilación fraccionada en vacío en una serie de cuerpos de carga tuvo por resultado el que en la composición de los ácidos carbónicos participaba como componente principal el ácido de α, α dimetil-valerianico ($Kp_{20} = 111\%$, $n_D^{20} = 1'4210$) con 75% además de ácidos grasos de 5% de volumen molecular inferior y 20% de volumen molecular superior.

Ejemplo 3º.

En un autoclave V4A-Extra de dos litros con agitación magnética fueron vertidos 540 gramos de una mezcla de ácido fosfórico y ácido bórico de monoxifluoruro, que fué producida de ácido fosfórico de 50% de concentración, en el cual se introducía fluoruro bórico a 100% hasta la saturación. La composición de este catalizador era aproximadamente:



22707



A una presión de óxido carbónico de 80 atmósferas y una temperatura de reacción desde 5 hasta 10°. fueron inyectados en el curso de 3 horas 500 gramos = 6 moléculas de 2-metilpenteno-1 mediante una bomba de circulación por presión, introduciéndose a presión, después de la adición de 2 moléculas de olefinas cada vez, 1'5 moléculas de agua. Una vez terminado el tratamiento con óxido carbónico fué vaciado el producto de reacción y elaborado de la manera descrita en los ejemplos 1°. y 2°. El catalizador recuperado en este proceso fué empleado en tres preparaciones más sin que se notara una disminución en su actividad.

En total fueron aplicados 2 kilos = 24 moléculas de 2-metilpenteno-1, del cual se obtuvo 2'4 kilos de ácidos grasos. Los mismos consistían en ácido de α, α dimetil-valerianico con el 75%. (Kp 20= a 111°. $n_D^{20} = 1,4210$) en ácidos grasos con el 5% de volumen molecular inferior y 20% de volumen molecular superior. Además salían 0'2 kilos de aceite neutro no examinados más.

Ejemplo 4°.

Servían como catalizador 430 gramos de ácido bórico de monooxifluoruro producido por la saturación de 90 gramos de agua = 5 moléculas con 340 gramos de fluoruro bórico = 5 moléculas a 0'°. En un autoclave V4A-Extra de dos litros con agitación magnética fueron inyectados a presión de óxido carbónico de 90 atmósferas y una temperatura de reacción desde 0 hasta 5°. 500 gramos = 6 moléculas de 2-metilpenteno-1 en el curso de tres horas, siendo introducida 1 molécula de agua después de la adición de cada 2 moléculas de olefina. Una vez terminado el tratamiento con óxido carbónico fué elaborado el producto de reacción de la manera ya descrita varias veces, siendo empleado el catalizador separado para otros dos preparaciones, más.

Empleando en total 1'5 kilos = a 18 moléculas de 2-metilpenteno-1 se obtuvo 1'8 kilos de ácidos grasos y 0'2 kilos de

221707



aceite neutro. Los ácidos carbónicos se componían con el 70% de ácido de α,α dimetil-valerianico ($Kp_{20} = 111\%$, $n_D^{20} = 1.4210$) con el 8% de ácidos grasos de volumen molecular inferior y el 22% de los mismos de volumen molecular superior.

Ejemplo 5°.

Se produjo una mezcla compleja de ácido sulfúrico y ácido bórico de monooxifluoruro por la introducción de trifluoruro bórico en 340 gramos de ácido sulfúrico de 85% de concentración a - 100°. hasta la saturación, siendo absorbidos 95 gramos = 1.4 moléculas de trifluoruro bórico. En un autoclave V4A-Extra de 2 litros con agitación magnética en que fueron vertidos 435 gramos del catalizador antes descrito, manteniéndose una presión de óxido carbónico de 80 atmósferas, se inyectaba en el curso de 3 horas a una temperatura de 0-10° 5 moléculas de 2-metilpenteno-1. Después de añadir cada 2 moléculas de olefinas se introducía a presión 1 molécula de agua. Una vez terminada el tratamiento del óxido de carbono fué vaciado el producto de reacción y elaborado de manera análoga a los ensayos anteriores. El catalizador recuperado se empleaba para ocho preparaciones más, añadiéndose, para mantener una actividad en el mismo nivel, antes de cada nuevo tratamiento una cantidad de 90 gramos de catalizador fresco, sacándose una cantidad correspondiente del catalizador usado.

Se obtuvo de 45 moléculas = 3.8 kilos de 2-metilpenteno-1 en total 4.8 kilos de ácidos carbónicos, cuya composición fué averiguada por destilación fraccionada al vacío. Componente principal era con el 70% de la totalidad el ácido de α,α dimetil-valerianico ($Kp_{20} = 111\%$, $n_D^{20} = 1.4210$). Además se encontraban ácidos grasos de 5% de volumen molecular inferior un 25% de volumen molecular superior. La cantidad de aceite neutro importaba 150 gramos.

Ejemplo 6°.

En un autoclave V4A-Extra de 2 litros se utilizaba 460

221707



gramos del catalizador de la composición $2(\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{HF}_3) \cdot \text{H}(\text{BF}_3\text{OH})$,
añadiéndose a presión a 5-10° de temperatura y una presión de -
290 óxido carbónico de 50 atmósferas en el curso de 4 horas 4 molé-
culas = 450 gramos de 2-etilhexeno.1.-.

Después de cada 2 moléculas de olefina añadidas se in-
yectaba 1 molécula de agua. Después de la elaboración ya expues-
ta se obtuvo 532 gramos de ácidos carbónicos y 55 gramos de acei-
295 te neutro. Como se averiguaba en la destilación fraccionada al -
vacío, consistían los ácidos carbónicos con el 62% en ácidos de
 C_9 ($K_{p_{10}} = 125'5$., $n_D^{20} = 1'4334$) además del 8% de ácidos grasos
de volumen inferior y el 30% del mismo de volumen superior.

Ejemplo 7#.

300 Como material base servía un isododeceno obtenido por
dimerización de 2-metil-penteno-1. Como catalizador para esta di-
merización se utilizaba el mismo complejo de ácido fosfórico y
ácido bórico de monoxifluoruro, con el cual se efectuaba también
seguidamente la reacción mediante el óxido carbónico. El isodode-
305 ceno presentaba una mezcla en lo esencial de 3 nonenos de trime-
til isómeros.

La doble descomposición de la olefina con óxido carbó-
nico se realizaba en un autoclave V4A-Extra de dos litros que fué
alimentado con 460 gramos del catalizador complejo de ácido fos-
310 fórico-ácido bórico de monoxifluoruro, producido por saturación
de ácido fosfórico de 85% con fluoruro bórico a 100°.. Al añadir
el dodeceno a presión importaba la presión de óxido carbónico 80
atmósferas, la temperatura 5 hasta 10°.. En total fueron introdu-
cidos por cada preparación 4 moléculas = 672 gramos de olefina e
315 inyectada 1 molécula de agua después de cada 2 moléculas de ole-
fina.

La elaboración se realizaba análoga a los ejemplos an-
teriores utilizándose el catalizador para dos dobles composiciones

221707



más sin que se observara una disminución en su actividad.

320

De un total de 12 moléculas = 2.016 gramos de dodeceno se obtuvo 2'46 kilos de ácidos carbónicos y 100 gramos de aceite neutro, demostrando la destilación fraccionada de los ácidos carbónicos al vacío una composición que correspondía al 25% de ácido de α,α dimetil-valerianico ($Kp_{20} = 111^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,4210$) y el 65% de C_{13} - ácido carbónico ($Kp_{10} = 163^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,4515$) así como 10% de ácidos de otros valores de C.

325

-REIVINDICACIONES-

Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusivas de:

330

1.- Procedimiento para la fabricación de ácidos carbónicos, caracterizado porque se realiza la fabricación de los mismos de olefinas, preferentemente de olefinas ramificadas en el doble enlace y óxido carbónico en presencia de catalizadores que contienen fluoruro bórico y ácidos inorgánicos, haciéndose la doble descomposición en fase líquida primero sin adición de agua en presencia de ácido bórico de monoxifluoruro o sus mezclas con ácidos fosfórico o ácido sulfúrico que contienen ninguna o poca agua, añadiéndose solo a continuación la cantidad estequiométrica de agua necesaria para la doble descomposición.

335

340

2.- Procedimiento para la fabricación de ácidos carbónicos, según 1ª reivindicación, caracterizado porque se realiza la doble descomposición a temperatura del ambiente, debajo de la temperatura del ambiente, o calentando a una temperatura hasta 100° .

345

3.- Procedimiento para la fabricación de ácidos carbónicos, según 1ª y 2ª reivindicación, caracterizado porque se realiza la doble descomposición a una presión hasta 100 atmósferas, preferentemente de 50 hasta 100 atmósferas.

4.- Procedimiento para la fabricación de ácidos carbónicos, según

221707



350

1ª a 3ª reivindicación, caracterizado porque se emplean catalizadores que han sido producidos por la introducción de trifluoruro bórico en por ejemplo, ácido fosfórico o ácidos sulfúrico de 50 hasta 85%, pudiendo calentarlo hasta 100° hasta la saturación.

5.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE ACIDOS CARBONICOS".

Consta la presente memoria descriptiva de trece hojas numeradas y mecanografiadas en una sola cara.

MADRID, 10 Mayo de 1.955-

Recibo de la Torre