

PATENTE DE INVENCION

File No. 38581

RE-3332/3/4/CR-2.

352-3 U



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE CARBONILACION PARA LA PRGDUCCION
DE ACIDOS CARBOXILICOS Y SUS ESTERES"

- - - - -

Solicitante:

MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente
en 800 North Lindbergh Boulevard, St.Louis 66,
Missouri, EE. UU. de A.

- - - - -

Este invento se refiere a un procedimien-
to para la transformación de reactivos elegidos del
grupo consistente en compuestos alquilos que tienen
n átomos de carbono, representando n un número de 1
5. a 20 átomos de carbono y compuestos arilos que tie-



- nen n átomos de carbono, representando n un número entero de 6 a 20, eligiéndose dichos reactivos además del grupo consistente en alcoholes, haluros, ésteres y éteres para obtener una mezcla compuesta del
5. ácido orgánico que tiene $n+1$ átomos de carbono, teniendo el éster del alcohol n átomos de carbono con dicho ácido, y las mezclas de los mismos, cuyo procedimiento comprende poner dicho reactivo en contacto con monóxido de carbono en presencia de un componente
10. de metal noble elegido del grupo consistente en componentes de iridio, platino, paladio, osmio y rutenio y una sustancia aceleratriz elegida del grupo consistente en bromo, iodo y compuestos de dichos halógenos, y a una temperatura de 50°C por lo menos.
15. El invento comprende también como nueva composición de materia un catalizador que comprende un compuesto de iridio, platino, paladio, osmio o rutenio como componente catalítico activo y un acelerador elegido del grupo consistente en bromo, iodo y compuestos de dichos halógenos.
20. Este invento se refiere en particular a un procedimiento para la reacción de alcoholes y monóxido de carbono en presencia de composiciones catalíticas que comprenden esencialmente compuestos de
25. metales nobles, iridio, platino, paladio, osmio y rutenio y complejos, para producir ácidos carboxílicos y ésteres de una forma selectiva y eficaz.
30. Los procesos de carbonilación para la preparación de ácidos carboxílicos a partir de alcoholes son bien conocidos en la profesión y han sido



- encaminados especialmente a la producción de ácido acético por carbonilación de metanol. La técnica anterior enseña el empleo de una pluralidad de catalizadores para la síntesis de ácidos carboxílicos mediante la reacción de alcoholes con monóxido de carbono a temperaturas y presiones elevadas, tanto en reacciones de lecho fijo en fase gaseosa como en reacciones en fase líquida. Se ha informado que los catalizadores tales como el ácido fosfórico, fosfatos, carbón activo, sales de metales pesados como las de cinc y de cloruros cuprosos, silicatos de diversos metales y trifluoruro de boro en diversos estados de hidratación son idóneos para la producción de ácido acético mediante la reacción de alcohol metílico y monóxido de carbono a temperaturas elevadas y altas presiones del orden de 400°C y 703 kgs/cm² relativos, respectivamente. No obstante, aún bajo condiciones tan severas las producciones de ácido han resultado sensiblemente escasas y, por consiguiente, antieconómicas. En lo publicado sobre la materia se ha escrito que se pueden emplear unas condiciones de reacción menos severas de temperatura y/o presión utilizando composiciones catalíticas específicas, v.g., 330°C-340°C y 157,5 kgs/cm² relativos empleando ácido fosfórico líquido con contenido en fosfato de cobre; 300°C-500°C y 140-280 kgs/cm² relativos empleando carbón vegetal activo impregnado con ácido fosfórico; y 260°C-360°C y 196,5-1.054 kgs/cm² relativos utilizando carbonilos metálicos, como el hierro, cobalto y níquel, junto con
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



sus haluros o halógenos libres en la fase líquida. Aún utilizando estas composiciones catalíticas específicas en las citadas condiciones menos severas de reacción, se obtienen rendimientos sensiblemente menores del producto deseado de ácido carboxílico y velocidades de reacción sensiblemente más lentas que las que se obtienen en el procedimiento de este invento:

10. Algunas de las desventajas presentes en los procesos de carbonilación descritos con anterioridad a este invento son la inestabilidad del catalizador, carencia de selectividad del producto y bajos niveles de reactividad del catalizador. Una desventaja particular que tienen los procedimientos empleados hasta el presente es su dependencia por el uso de catalizadores compuestos de carbonilos metálicos o ciertos carbonilos metálicos modificados incluyendo el dicobaltooctacarbonilo, hierrocarbonilo y níquelcarbonilo, todos los cuales exigen el empleo de presiones parciales elevadas de monóxido de carbono para permanecer estables a las temperaturas de reacción necesariamente elevadas que se emplean.

15. Por ejemplo, el dicobaltooctacarbonilo exige presiones parciales de monóxido de carbono de hasta 211 a 703 kgs/cm² relativas en condiciones normales de carbonilación de 175°C a 300°C.

20. Otra desventaja más que tienen los procesos de carbonilación de técnicas anteriores a las del intento es su nivel relativamente bajo de actividad. Este bajo nivel de actividad necesita concentraciones más elevadas, tiempos más largos de reac-

25.

30.



ción y temperaturas más elevadas para obtener velocidades y conversiones de reacción sustanciales. Por consiguiente, se precisa un equipo de elaboración de mayor tamaño y más costoso.

5. Otra desventaja de los procesos de carbonilación descritos hasta el momento es su incapacidad para mantener una selectividad elevada al ácido carboxílico deseado a las temperaturas necesarias para alcanzar niveles elevados de conversión y velocidades elevadas de reacción. A estas temperaturas más elevadas se forman subproductos indeseables que comprenden cantidades sustanciales de éteres, aldehídos, ácidos carboxílicos superiores, dióxido de carbono, metano y agua, produciéndose por consiguiente sensibles pérdidas en rendimiento y necesitándose una purificación adicional del producto y reciclo en el proceso de elaboración.

10. Otra desventaja de los procesos de carbonilación empleados en técnicas anteriores es su dependencia de sistemas catalíticos que precisan del uso de cargas de monóxido de carbono sustancialmente químicamente puro para mantener una selectividad elevada y un elevado rendimiento o producción del producto deseado de ácido carboxílico. Por ejemplo, ciertos catalizadores que contienen cobalto empleados hasta ahora, cuando se emplean con chorros de alimentación de monóxido de carbono que contienen impurezas como es el hidrógeno, dan por resultado la producción de un cierto número de subproductos indeseables que comprenden metano, dióxido de carbono,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



no, aldehidos, alcoholes con el mismo número de átomos de carbono que el ácido carboxílico deseado y ácidos carboxílicos con un mayor número de átomos de carbono que el deseado. Por consiguiente se verifica una pérdida sustancial de selectividad y rendimiento del ácido carboxílico deseado. Los catalizadores empleado en técnicas anteriores al invento producen la formación de subproductos gaseosos perjudiciales como son el dióxido de carbono y el metano así como éter dimetílico en el sistema del reactor, extinguiendo por lo tanto la presión parcial del monóxido de carbono y produciendo por último una disminución en la velocidad de reacción deseada de carbonilación. Con frecuencia se necesitan realizar operaciones complementarias de elaboración para eliminar dichos subproductos indeseables, precisándose el empleo de un equipo de elaboración de mayor tamaño y más costoso.

Por consiguiente, este invento tiene por objeto vencer las citadas desventajas y proporcionar así un proceso de carbonilación más económico e industrialmente factible para la producción de ácidos orgánicos y sus ésteres.

Otro objeto de este invento es proporcionar una composición catalítica de carbonilación más reactiva y más estable que las composiciones empleadas hasta el momento en técnicas anteriores a este invento.

Otro objeto más del invento es proporcionar una composición catalítica de carbonilación más



selectiva y más reactiva para la producción de ácidos carboxílicos.

- Otro de los objetos del invento es proporcionar una composición catalítica de carbonilación
5. que dé por resultado la producción de un mayor rendimiento del ácido carboxílico deseado sin formación sensible de ésteres, aldehidos, ácidos carboxílicos superiores, dióxido de carbono, metano, agua y otros subproductos indeseables.
10. Otro objeto adicional del invento es proporcionar un proceso perfeccionado de carbonilación que permita una producción eficiente y selectiva de ácidos carboxílicos o sus ésteres mediante la reacción de alcoholes y derivados de alcoholes con monóxido de carbono en presencia de un catalizador
15. perfeccionado y más estable, permitiendo de esta forma el empleo de una menor concentración de catalizador, menor temperatura, menor presión y un tiempo de contacto más corto que lo que hasta ahora ha sido necesario, facilitando además el aislamiento
20. del producto, recuperación de catalizador y reciclo sin una descomposición sensible de catalizador ni pérdida del mismo.

Estos y otros objetos del presente invento

25. se harán evidentes a los expertos en la materia en el transcurso de la descripción que sigue de las modalidades de fase vapor y fase líquida del invento.

En la modalidad de fase vapor del invento, alcoholes con n átomos de carbono se convierten de

30. una forma selectiva en una mezcla compuesta por un



- ácido con $n+1$ átomos de carbono y el éster de dicho alcohol con dicho ácido, haciendo reaccionar el alcohol o un derivado del alcohol en fase vapor con monóxido de carbono a temperaturas del orden de
5. 50°C a 500°C y a presiones parciales del monóxido de carbono de 0,007 a 1054,6 kgs/cm² (absolutos), preferiblemente de 0,35 a 211 kgs/cm² (absolutos) y mejor aún de 0,70 a 49,2 kgs/cm² (absolutos), aunque se pueden emplear presiones más elevadas, en presencia de un sistema catalizador compuesto esencialmente por el componente citado de metal noble y un acelerador halógeno. Estos se dispersan por medio de un vehículo idóneo. El vehículo o soporte que se emplea en los catalizadores presentes consiste
10. en un sólido poroso de tal tamaño que se puede emplear en reactores de lecho fijo o fluidificado, wg., de tamaños de partícula de 16 mallas/mm. a 32 mallas/mm. La escala de variación del volumen de poro con relación al peso del sólido es de 0,03 a 2,5 cm³/gm
15. de la fase porosa; siendo la escala preferida la comprendida entre 0,05 a 1,5 cm³/gm.
20. Los materiales empleados como vehículo o soporte están representados por los que siguen, pero no se limitan a los mismos: piedra pómez, alumina, sílice, sílice-alúmina, catalizador de cracking
25. de sílice-alúmina desactivado o envejecido, magnesia, tierra de diatomeas (trípoli), bauxita, titanina, circonia, arcillas, tanto naturales como tratadas con ácido como los Super-Filtrols, arcilla de
30. atapulgita, cal silicato de magnesio, carburo de si



licio, carbones activados y desactivados, zeolitas, así como los tamices moleculares zeolíticos, espumas sólidas, como son los nidos de abeja o panales de cerámica, y polímeros orgánicos porosos. Los citados vehículos se emplean en forma de partículas regulares e irregulares y tubos capilares y elementos de espaciamiento d separación como son los cuerpos, cuerpos extruidos, varillas de cerámica, bolas, piezas totas, baldosas y otros colocados dentro del reactor.

Según el presente invento, los alcoholes con n átomos de carbono se convierten de una forma selectiva en una mezcla compuesta por un ácido con $n + 1$ átomos de carbono y el éster de dicho alcohol con dicho ácido, haciendo reaccionar el alcohol o un derivado de alcohol en la fase líquida con monóxido de carbono a temperaturas del orden de unos 50°C a 300°C y a presiones parciales de 0,07 a 1.054,6 kgs/cm² relativos, preferiblemente de 0,35 a 211 kgs/cm² relativos y mejor aún de 0,70 a 70,30 kgs/cm² relativos, aunque se pueden emplear presiones más elevadas, en presencia de un sistema catalítico compuesto por una parte activa como, por ejemplo, un componente de iridio, platino, paladio, osmio o rutenio, preferentemente un componente que contenga iridio y una parte aceleradora como, por ejemplo, un halógeno y/o compuestos halógenos, preferentemente bromo o iodo.

El presente procedimiento resulta ventajoso en particular a las menores presiones aunque tam



bién se pueden emplear presiones mayores.

- El catalizador contiene como elemento principal del mismo una fuente de componente de iridio, platino, paladio, osmio o rutenio, Por ejemplo, según se ha citado anteriormente, y para los fines del presente invento, el catalizador cargado en el reactor es un compuesto de metal noble que contiene el metal, halógeno y otras partes, si así se desea. El catalizador comprende esencialmente un componente de metal noble, como componente activo, que puede ser IrCl_3 , PdBr_3 , $\text{Pt}(\text{CO})_4\text{Br}_2$, $\text{OsCl}_3(\text{CO})/(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}/_2$, $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{CO})/(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{P}/_3$, etc.; no obstante, el catalizador puede estar compuesto por dos componentes distintos, o sea la parte de catalizador activo, v.g., el compuesto preferido de metal noble, como primer componente, y una parte aceleradora como segundo componente que puede o no ser catalíticamente activa, pero que ayuda a la reacción de modos diversos, tal como facilitando la disociación del enlace carbono-oxígeno en el alcohol.

- La parte catalítica activa o primer componente es un espécimen de metal noble que puede ser metal de paladio, platino, iridio, osmio y rutenio, sales de paladio simple, platino, iridio, osmio y rutenio, compuestos de organopaladio, organoplatino, organoiridio, organosmio y organorutenio y compuestos de coordinación de paladio, platino, iridio, osmio y rutenio, de los que se pueden tomar ejemplos específicos de las listas parciales de compuestos idóneos que se indican a continuación.



- | | | |
|-----|---|--|
| | IrCl_3 | $\text{Ir Metal, Ir}_2\text{O}_3, \text{Ir}(\text{NO}_3)_3.$ |
| | IrBr_3 | $\text{Ir}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N} / \text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}_2$ donde X = Cl,
Br, I, |
| | IrI_3 | $\text{Ir}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{As} / \text{Ir}_2(\text{CO})_2\text{Y}_4$ donde Y=Br,
I |
| 5. | $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ir}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{P} / \text{Ir}(\text{CO})\text{I}_4$ |
| | $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / \text{Ir}(\text{CO})\text{Br}$ |
| | $\text{Ir}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ | $\text{Ir}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{P} / \text{Ir}(\text{CO})\text{Br}$ |
| | $\text{Ir}_2(\text{CO})_4\text{Br}_2$ | $\text{Ir}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{P} / \text{Ir}(\text{CO})\text{I}$ |
| 10. | $\text{Ir}_2(\text{CO})_4\text{I}_2$ | $\text{IrBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / \text{Ir}(\text{CO})\text{I}$ |
| | $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$ | $\text{IrI}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / \text{Ir}(\text{CO})\text{I}$ |
| | $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / \text{Ir}(\text{CO})\text{I}$ | $\text{IrCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / \text{Ir}(\text{CO})\text{I}$ |
| 15. | $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / \text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ | $\text{IrCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / \text{Ir}(\text{CO})\text{H}$ |
| | $\text{IrCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / \text{Ir}(\text{CO})\text{H}$ | $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / \text{Ir}(\text{CO})\text{H}$ |
| | $\text{Ir}(\text{SnCl}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / \text{Ir}(\text{CO})\text{H}$ | $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl} / \text{Ir}(\text{CO})\text{H}$ |
| | $\text{OsCl}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As} / \text{Ir}(\text{CO})\text{H}$ | $\text{K}_4\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{SnCl}_3)_4$ |
| 20. | $\text{IrI}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb} / \text{Ir}(\text{CO})\text{H}$ | $\text{K}_4\text{Ir}_2\text{Br}_2(\text{SnBr}_3)_4$ |
| | $\text{Pt}(\text{CO})\text{I}_2 / \text{Ir}(\text{CO})\text{H}$ | $\text{K}_4\text{Ir}_2\text{I}_2(\text{SnI}_3)_4$ |
| | $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2 / \text{Ir}(\text{CO})\text{H}$ | PdO and PtO |
| | $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_4$ | $\text{Ir}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N} / \text{Pt}(\text{CO})\text{X}_3$ donde X=Cl,
Br, I |
| 25. | $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / \text{Pt}(\text{CO})\text{I}_2$ | $\text{Ir}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{As} / \text{Pt}(\text{CO})\text{X}_4$ donde X=Cl,Br,
I |
| | $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As} / \text{Pt}(\text{CO})\text{I}_2$ | $\text{Ir}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{P} / \text{Pd}(\text{CO})\text{X}_4$ donde X=Cl,
Br, I |
| | $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / \text{Pt}(\text{CO})\text{Br}$ | $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} / \text{Pt}(\text{CO})\text{H}$ |
| 30. | $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As} / \text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2$ | $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / \text{Pt}(\text{CO})\text{H}$ |

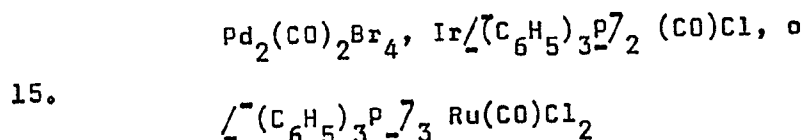


- | | | |
|-----|--|--|
| | $\text{Pd} / (\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{P} / \text{I}_2$ | $ / (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3 / \text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2$ |
| | $\text{Pt}(\text{CH}_3) / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} / \text{I}$ | $\text{Pd} / (\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{P} / (\text{CO})\text{Cl}_2$ |
| | Pd Metal | $ / (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / (\text{CO})\text{Cl}_2\text{Pd}$ |
| 5. | Pt Metal | $ / (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As} / \text{PtCl}(\text{SnCl}_3)$ |
| | $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ | |
| | PtO_2 | |
| | RuCl_3 | OsX_3 y OsX_4 donde X=Cl, Br, I |
| 10. | RuBr_3 | $\text{Os}(\text{CO})_5$ y $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ |
| | RuI_3 | $\text{OsCl}_3(\text{CO}) / (\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{P} / 2$ |
| | $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2$ | $\text{OsBr}_3 / (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As} / 3$ |
| 15. | $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ | $\text{Os Br}_2 / (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / 3$ |
| | $\text{RuCl}_2(\text{CO}) / (\text{C}_8\text{H}_5)_3\text{P} / 3$ | $\text{OsI}_2 / (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} / 3$ |
| | $\text{RuI}_2(\text{CO}) / (\text{C}_8\text{H}_5)_3\text{As} / 3$ | Os Metal |
| | $\text{RuBr}_2(\text{CO}) / (\text{n-C}_8\text{H}_9)_3\text{P} / 3$ | Ru Metal |
| 20. | $\text{RuBr}_3(\text{CO}) / (\text{C}_8\text{H}_5)_3\text{P} / 2$ | |
| | Ru_2O_3 | |
| | OsO_2 | |
| | OsO_4 | |
| 25. | $\text{K}_2 / \text{Ru}_2(\text{SnCl}_3)_2 / 7$ | |
| | $\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}_2$ donde X = Cl, Br, I | |

30. La parte catalítica activa o componente principal del sistema catalizador de este invento



- es preferentemente un compuesto de coordinación de dicho metal noble, monóxido de carbono y haluro que puede ser cloruro, bromuro o ioduro, así como grupos coordinadores de amina, organofosfina, organoarsina y/o organoestibina y, si se desea, otros grupos coordinadores, v.g., haluro que puede ser cloruro, ioduro y bromuro y trihaloestannato que puede ser el cloruro, bromuro o ioduro correspondiente, necesarios para satisfacer el número de coordinación y número de oxidación del átomo central metálico y formar así un compuesto o complejo de coordinación del metal noble tal como
- 5.
- 10.



- En la modalidad de la fase vapor es posible que una o más de las posiciones de los grupos coordinadores del átomo central metálico estén ocupadas por un grupo unido a la superficie de la estructura de soporte que puede ser carbono. Por el término compuesto de coordinación o complejo de coordinación empleados a lo largo de esta memoria descriptiva se entiende un compuesto o complejo formado por la combinación de una o más moléculas electrónicamente ricas o átomos capaces existir independientemente con una o más moléculas o átomos electrónicamente pobres, cada uno de los cuales puede tener también existencia independiente. Son grupos coordi
- 20.
- 25.
- 30.



- nadores apropiados de organo-nitrógeno, organo-fósforo, organo-arsenico y organo-antimonio que pueden comprender parte del metal noble, v.g., compuesto de coordinación iridio, platino, paladio, osmio y ruténio y otro catalizador de este invento, aquellos consistentes en compuestos de organo-nitrógeno, organo-fósforo, organo-arsénico y organo-antimonio terciarios, en los que los átomos de nitrógeno, arsénico, fósforo y antimonio son trivalentes y son los preferidos en forma de aminas, fosfinas, arsinas y estibinas, respectivamente, En el grupo de grupos coordinadores apropiados que contienen átomos trivalentes nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio empleados en el catalizador de este invento, el átomo individual de nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio tiene un par de electrones disponibles o sin compartir. Un derivado de nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio trivalentes con la configuración electrónica citada es, por lo tanto, un grupo coordinador apropiado para el catalizador de este invento que contiene metal noble. Se pueden enlazar radicales orgánicos de cualquier tamaño y composición a los átomos de nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio y los radicales se eligen del grupo consistente en grupos alquilos y arilos. No obstante, los grupos coordinadores preferidos de amina, fosfina, arsina y estibina son aquellos que consisten en uno por lo menos, pero preferiblemente de uno a tres grupos arilo y/o ariloxi como partes orgánicas. Por ejemplo, los grupos coordinadores preferidos se ha-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



llan ilustrados por la fórmula estructural y ejemplos que siguen:

MR_3 donde $M=N, P, As, Sb, y$

5. $R = \text{fenil}(C_6H_5-), \text{fenoxi}(C_6H_5O-), \text{tolil}(\overline{C}H_3(C_6H_5)-),$
 $n\text{-butil}(n-C_4H_9)$

v.g., $N(n-C_4H_9)_3, P(C_6H_5)_3, P(C_6H_5O)_3$

$As(C_6H_5)_3, Sb(C_6H_5)_3, P(\overline{C}H_3(C_6H_5))_3$

10.

Un grupo preferido de grupos coordinados asociados con el iridio y los otros componentes de metal noble, empleados con derivados orgánicos de fósforo, arsénico y antimonio tiene radicales al

15.

quilos de 1 a 18 átomos de carbono, radicales arilos de 6 a 18 átomos de carbono y radicales halógenos elegidos del grupo consistente en cloro, bromo, y iodo. Un catalizador preferido se compone de un

20.

átomo de metal noble, v.g., iridio, platino, paladio, osmio y rutenio, teniendo como grupos de coordinación monóxidos de carbono y por lo menos un grupo coordinador halógeno elegido del grupo consistente en cloro, bromo y iodo y, por lo menos, dos grupos coordinadores elegidos del grupo consistente en

25.

derivados del fósforo, arsénico y antimonio que tengan radicales alquilos de 1 a 18 átomos de carbono o radicales arilos de 6 a 18 átomos de carbono.

30.

La parte aceleradora o segundo componente del sistema catalizador consiste en un halógeno y/o compuesto halógeno como es un haluro de hidrógeno,



El catalizador activo o primer componente del sistema catalizador de este invento puede preformarse antes de alimentarlo en el reactor o se puede formar in situ sobre el vehículo en el reactor.

5. Por ejemplo puede consistir en metales de paladio, platino, iridio, osmio o rutenio, un compuesto simple, carbonilo, sal de carbonilo. o paladio, platino, iridio, osmio y rutenio en combinación compleja con monóxido de carbono y grupos coordinadores de
10. organo fosfina, arsina o estibina y también otros grupos coordinadores, v.g., haluro, según se ha descrito anteriormente. En general, se puede cargar cualquier compuesto de paladio, platino, iridio, osmio y rutenio en el reactor como precursor o iniciador.
15. Si se desea, se puede preparar el componente de metal noble catalítico activo a partir de cualquiera de los tipos más simples de sales de paladio, platino, iridio, osmio y rutenio.

- La parte iniciadora de halógeno o segundo
20. componente del catalizador puede cargarse en el reactor por separado del catalizador activo o primer componente, o puede incorporarse en el componente activo, v.g., IrI_3 . El compuesto metálico activo o primer componente del sistema catalizador puede prepararse antes de cargarse en el reactor o generarse
25. in situ. Ulteriormente, después que el primer componente se halla en el reactor bien en solución catalítica en fase líquida o en dispersión en un vehículo, la sustancia aceleratriz o segundo componente
30. del catalizador se puede añadir en forma de compues



- to gaseoso o líquido o como solución en un disolvente adecuado. No obstante, la parte aceleratriz del catalizador puede incorporarse también en el catalizador activo o primer componente durante la generación in situ del catalizador activo. Por ejemplo, para preparar el sistema catalizador, el primer componente del sistema catalizador, v.g., metal finamente dividido (polvo), una simple sal o un compuesto, según se ha indicado anteriormente, se disuelve en un medio apropiado y en el proceso en fase vapor se impregna ulteriormente por medio de un soporte o vehículo inerte según se ha indicado. Alternativamente, con el fin de facilitar la disolución del primer componente, se puede burbujear monóxido de carbono a través de la solución catalítica citada, preferiblemente mientras se mantiene en calentamiento y agitación suaves dicha solución. Entonces se puede añadir una solución ácida del acelerador halógeno deseado para formar una solución catalítica activa que contenga los componentes necesarios de metal y sustancia halógena aceleratriz. Esta solución catalítica activa puede usarse como catalizador en fase líquida o impregnarse mediante un soporte o vehículo inertes según se ha indicado para generar un catalizador en soporte.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

El disolvente que se emplea para para disolver o dispersar el componente catalítico metálico es un material que tiene un punto bajo de ebullición, v. g., elevada presión de vapor en las condiciones de reacción. Los límites de variación del punto de e-

- 30.



bullición (NBP, 760 mm Hg) son muy amplios, siendo los preferidos los comprendidos entre 10°C y 120°C.

- Se ha descubierto que la preparación de un catalizador sólido de composición uniforme se consigue preferentemente mediante el uso de un componente disolvente volátil en la impregnación de un soporte poroso inicialmente seco con un componente catalítico disuelto en dichos disolventes. El punto normal de ebullición del disolvente líquido volátil es del orden de 10°C a 120°C. Un grupo preferible de disolventes volátiles comprende cloroformo, tetracloruro de carbono, benceno, acetona, metanol, etanol, isopropanol, isobutanol, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, tolueno, piridina, dietilamina, acetaldehído, ácido acético, tetrahidrofurano y agua.
- 5.
- 10.
- 15.

- La preparación del catalizador de fase sólida se lleva a cabo disolviendo o dispersando primero la parte metálica en el disolvente volátil arriba descrito. El vehículo sólido se impregna entonces con la solución de la parte metálica vertiendo, por ejemplo, la solución sobre el vehículo, o sumergiendo el vehículo sólido en un exceso de solución líquida, separándose después el exceso.
- 20.

- El soporte o vehículo impregnado se mantiene entonces a una temperatura suficiente para volatilizar el disolvente, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 15°C y 250°C, para permitir que se seque el catalizador sólido compuesto.
- 25.
30. También se puede practicar el vacío en el catalizador



5. con el fin de volatilizar el disolvente, aun cuando no es esencial el empleo de vacío. Durante este estado del proceso de elaboración, se evapora el disolvente volátil del producto catalítico sólido. El producto final es un catalizador sólido sobre soporte.

10. Por ejemplo, para preparar el sistema catalizador, una sal de paladio como por ejemplo $PdCl_2$ se disuelve en un disolvente apropiado que puede ser etanol. Después se burbujea monóxido de carbono a través de la solución donde se produce un producto intermedio tal como $Pd(CO)_2Cl_2$. Este compuesto intermedio puede impregnarse sobre un vehículo o, alternativamente, se puede añadir la sustancia aceleratriz a la solución del compuesto intermedio.

15. El segundo componente o sustancia aceleratriz puede añadirse, por ejemplo, a la solución anterior, v.g., en forma de HI acuoso, o compuesto que contenga ioduro de metilo u otro ioduro. Esta solución catalizadora activa puede usarse per se o la

20. solución catalítica que contenga los componentes necesarios de paladio y haluro para su impregnación sobre el vehículo según se ha indicado anteriormente. A menudo puede ser beneficioso y conveniente disponer de concentración del segundo componente o parte

25. aceleratriz del sistema catalizador, por ejemplo ioduro, como HI o CH_3I , en exceso a la necesaria para formar un compuesto estequiométrico según se ha descrito anteriormente. Del mismo modo los dos

30. componentes, v.g., un compuesto de paladio y un compo



nente de iodo o bromo se disponen en una molécula simple comenzando con el ioduro de paladio o bromuro de paladio como catalizador para la reacción de un alcohol con monóxido de carbono con el fin de producir un ácido orgánico. La explicación presente se basa en los iniciadores de catalización tal como se cargan. La naturaleza final del catalizador modificado por las condiciones de la reacción y la presencia de sustancias aceleratrices y reactivos no ha sido dilucidada completamente. No obstante, se ha descubierto que el empleo de los componentes descritos en esta memoria proporciona un catalizador y procedimiento superiores para la producción de ácidos.

Aunque se puede emplear cualquier proporción de parte aceleratriz o segundo componente del sistema catalizador, generalmente se emplean proporciones de parte aceleratriz respecto a la parte activa, expresadas como átomos de halógeno en la parte aceleratriz respecto a átomos de iridio en la parte activa del sistema catalizador, del orden de 1:1 a 2500:1. No obstante, la proporción preferida se halla comprendida entre 3:1 a 300:1 átomos de halógeno por metal noble, v.g., átomo de iridio.

El medio líquido de reacción en el proceso de fase líquida empleado puede consistir en cualquier disolvente compatible con el sistema catalizador y puede comprender alcoholes puros o mezclas de la carga de alcohol y/o el ácido carboxílico deseado y/o ésteres de estos dos compuestos. No obstante, el disolvente y medio de reacción líquido para el



- procedimiento de este invento es el ácido carboxílico deseado en sí. También se puede añadir agua a la mezcla de la reacción para que ejerza un efecto beneficioso en la velocidad de reacción. Se puede elegir otro medio de reacción de fase líquida como son los grupos coordinadores de órgano-fósforo empleados en la preparación del sistema catalizador. Un ejemplo de tales grupos coordinadores que puede actuar de medio líquido de reacción y/o disolvente es el trifenilfosfito. Tal elección de grupo coordinador como disolvente y/o medio de reacción tiene la tendencia de mejorar la estabilidad del catalizador y mantener su selectividad, eliminando así virtualmente la necesidad de tener que proporcionar otro compuesto químico al medio de reacción líquido.
- 5.
- 10.
- 15.

Los alcoholes son cargas de alimentación apropiadas aunque el alcohol puede cargarse junto con éter, haluro de alquilo o éster según se ha explicado anteriormente. Los alcoholes preferidos son los que tienen un átomo de carbono menos que el producto de ácido carboxílico que se desea obtener. Estas cargas comprenden también haluro, éster y otros derivados de la carga alcohólica conveniente.

20.

También se pueden emplear alcoholes polihídricos, ésteres cíclicos y lactonas como materiales de iniciación o materia prima para la producción de ácidos polibásicos, por ejemplo, catecol para obtener ácido ortoftálico, o 1,-4butanodiol para obtener ácido adípico, óxido de etileno para obtener ácido succínico. Estas cargas de alimentación,

25.

30.



cuando se someten a reacción con monóxido de carbono en las condiciones descritas con el catalizador del invento, producen ácidos polibásicos o ésteres incluyendo lactonas.

5. Son ejemplos de cargas preferentes empleadas para la reacción de carbonilación del presente invento el grupo de alcoholes alifáticos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono incluyendo el metanol, etanol, propanol e isopropanol, los butanoles, pentanoles, hexanoles y también los alcoholes superiores como son los decanoles, incluyendo las formas isómeras. No obstante, un alcohol es la carga preferida. Por ejemplo, si se desea obtener como producto ácido acético, la carga de alimentación al reactor puede consistir en alcohol metílico, o derivados del mismo, como son el éter dimetílico, acetato de metilo y/o las combinaciones de estos compuestos.

10. Según el presente invento la reacción de carbonilación puede realizarse poniendo en íntimo contacto un alcohol, que dependiendo del número de carbonos y condiciones de operación puede hacerse en fase vapor o líquida, con monóxido de carbono gaseoso en fase líquida que contenga el sistema catalizador tal como iodocarbonilditritrifenilfosfina iridio (I), en presencia, si así se desea, de sustancia aceleratriz adicional que contenga halógeno y trifenilfosfina, como el ioduro de metilo, en las condiciones de temperatura y presión idóneas según se ha descrito para formar el producto de carbonilación. Las condiciones particulares elegidas son
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- las mismas tanto si el alcohol se carga como vapor o como líquido. La temperatura correspondiente será del orden de 50°C a 300°C siendo preferible la comprendida entre 100° y 240°C. Se pueden emplear presiones parciales de monóxido de carbono del orden de 0,07 a 1.054,6 kgs/cm² (relativos) aunque generalmente es preferible una presión parcial del monóxido de carbono del orden de 0,35 a 211 kgs/cm² y mejor aún, de 0,70 a 70,3 kgs/cm². Si se desea se pueden emplear presiones más altas en las condiciones apropiadas.
- 5.
- 10.

- Alternativamente, se pueden producir ácidos carboxílicos si se desea mediante la reacción de alcoholes y monóxido de carbono en fase de vapor por medio de los sistemas catalizadores que contienen metal noble, v.g., iridio, arriba descritos, dispersos sobre soportes inertes. Dicho sistema catalizador puede utilizarse en un reactor catalítico de lecho fijo de tipo tradicional. Por ejemplo se pueden pasar alcohol metílico, yoduro de metilo y monóxido de carbono sobre un sistema catalizador que consista, por ejemplo, en $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}/(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}/2$ en dispersión sobre un material de soporte inerte que puede ser alumbre, carbón activado, arcillas, alúmina, sílice-alúmina, y cerámicas, etc., en un reactor de lecho fijo mantenido a temperatura elevada y alta presión, según se ha descrito anteriormente, para producir ácido acético con gran rendimiento. No obstante, es preferible el empleo de un medio de reacción líquido en el procedimiento de este
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



invento empleando componentes catalíticos activos disueltos o dispersos y componentes de sustancia aceleratriz.

- Según la modalidad de fase de vapor de este invento, la reacción de carbonilación puede llevarse a cabo poniendo en íntimo contacto un alcohol con monóxido de carbono gaseoso en fase vapor. La temperatura preferible es la comprendida entre 50°C y 500°C siendo mejor aún la comprendida entre 200°C y 400°C. Se pueden emplear presiones parciales de monóxido de carbono del orden de 0,007 a 1.054,6 kgs/cm² (absolutos); no obstante es preferible en general emplear una presión parcial de 0,35 a 211 kgs/cm² (absolutos) del monóxido de carbono y la escala de mayor preferencia es la comprendida entre 0,70 y 49,21 kgs/cm² (absolutos). Se pueden emplear presiones más elevadas, si se desea, en condiciones apropiadas.

- En un proceso típico de carbonilación, se lectivo a ácido carboxílico, un mol de monóxido de carbono reacciona con cada grupo hidróxilo (sobre una base molar). No obstante puede haber presente una cantidad mayor o menor que la citada cantidad estequiométrica. Si se desea, se pueden emplear chorros de alimentación de monóxido de carbono con impurezas tales como hidrógeno, dióxido de carbono, metano, nitrógeno, gases nobles, agua e hidrocarburos parafínicos que tengan de 1 a 4 átomos de carbono precedente, por ejemplo, del chorro de descarga de otra planta industrial, para mejor aprovechamiento



to; no obstante, en tales casos la presión total del reactor se tendrá que aumentar para mantener la presión parcial deseada del monóxido de carbono. La concentración de monóxido de carbono en la mezcla del gas de alimentación es del orden de 1 mol % a 99,9 moles %, siendo la escala preferente la comprendida entre 10 moles % y 99,9 moles %.

La velocidad de reacción depende de la concentración de catalizador y de la temperatura. Se emplean normalmente concentraciones del compuesto de metal noble, v.g., iridio, platino, paladio, osmio y rutenio o primer componente del sistema catalizador en la fase líquida comprendidas entre 10^{-6} moles/litro y 10^{-1} moles/litro y mejor aún entre 10^{-4} moles/litro y 10^{-2} moles/litro. No obstante se pueden emplear concentraciones mayores hasta de 1 mol/litro, si así se desea. Las temperaturas más elevadas favorecen también las velocidades de reacción.

La concentración de grupos coordinadores, tales como organo-fosfina, organo-arsina u organo-estibina en exceso a la necesaria para formar un compuesto de coordinación estequiométrico, si se desea emplear un exceso, puede variar dentro de límites muy amplios, v.g., de 10^{-6} moles/litro a 10 moles/litro de solución de catalizador. No obstante, la concentración preferente de grupos de coordinación es de 10^{-4} moles/litro a 1 mol/litro.

La concentración del segundo componente o parte aceleratriz del sistema catalizador puede



5. variar dentro de límites amplios del orden de 10^{-6} moles/litro a 18 moles/litro, basada en el átomo de halógeno. No obstante, en el procedimiento de este invento el grado preferible de concentración de sustancia aceleratriz es del orden de 10^{-4} moles/litro a 2 moles/litro de solución de catalizador.

10. Normalmente se emplean concentraciones del compuesto metálico o primer componente del sistema catalizador sobre soporte, en la fase vapor, del orden del 0,01 al 10% en peso, preferiblemente del orden de 0,1 al 5% en peso. No obstante, si así se desea, se pueden emplear concentraciones más elevadas hasta el grado del 20% en peso.

15. La concentración del segundo componente o parte aceleratriz sobre el soporte en la reacción en fase de vapor puede variar dentro de amplios límites del orden del 0,01 al 30% en peso, basado en el átomo de halógeno. No obstante, en el procedimiento del invento el grado preferente de concentración de sustancia aceleratriz es del orden del 1 al 20% en peso, con relación al peso del soporte.

25. En la modalidad de fase líquida, el componente de metal noble activo, v.g., iridio, platino, paladio, osmio y rutenio, se suministra en forma de solución catalizadora. La solución puede comprender también reactivos líquidos, productos y mezclas de los mismos que actúen de disolventes o medio de reacción. Se ha descubierto que se puede controlar la naturaleza de los productos obtenidos en el presente procedimiento de carbonilación mediante el empleo

30.



- de diversas proporciones de alcohol, éster y ácido como disolvente para dicha solución catalizadora. A continuación se indica un grupo preferente de disolventes para emplearse cuando se hace reaccionar un
5. alcohol que tenga un número n de átomos de carbono, en los que n es un número entero del 1 al 20. Este grupo preferido de disolventes está compuesto por dicho alcohol con n átomos de carbono, un ácido que
10. tiene $n + 1$ átomos de carbono, el éster de dicho ácido y de dicho alcohol, el diéter de dicho alcohol, un haluro de dicho alcohol y mezclas de los mismos. Un grupo más preferido de disolventes es el compuesto por dicho alcohol, el ácido, y el éster de dicho ácido y dicho alcohol.
15. Al llevar a la práctica la modalidad arriba descrita del invento para la producción de gran proporción de ácido, v.g., ácido acético, como producto deseado, la carga del reactor puede ser pura o puede comprender subproductos que se reciclan con
20. la carga de alimentación de alcohol. El sistema de purificación puede emplear por lo tanto un tren de destilación para recuperar producto de ácido acético por destilación, reciclándose el resto de los componentes de menor punto de ebullición.
25. Se puede poner en práctica el presente procedimiento para producir grandes proporciones de ácido carboxílico o el éster de tales ácidos carboxílicos con el alcohol de alimentación para obtener una gran productividad. Se pueden emplear diversos
30. alcoholes como carga de alimentación; por ejemplo,



una carga de etanol produce como productos principa
les ácido propiónico y propionato de etilo. Si se
desea aumentar la proporción de ácido se puede reci
clar el éster al reactor principal, o se puede in-
5. troducir en otro reactor (junto con agua) con el fin
de formar el ácido en una zona por separado. Cuando
se carga una mezcla de alcohol y éster, hay escalas
particulares molares de proporciones de alcohol a
éster que conducen a la formación de ciertas distri
10. buciones del producto dentro de los amplios límites
de 0,001 a 10,000 moles de alcohol por mol de éster.

Así, el empleo de una carga de alimenta-
ción de alcohol-éster en una relación de alcohol a
éster no superior a 2 aproximadamente y preferible-
15. mente de 0,001 a 2 (e incluyendo un éster virtual-
mente puro como alimentación) rinde un producto con
una gran proporción de ácido, v.g., que alcanza
prácticamente el 100% de ácido carboxílico. Alterna
tivamente, el empleo de una proporción de alcohol a
20. éster superior a aproximadamente 10, preferentemen-
te de 10 a 10.000 (incluyendo una carga de alimenta
ción de alcohol virtualmente puro) rinde un produc-
to con una gran proporción del éster, v.g., que al-
canza prácticamente el 100% de éster.

25. Dentro de esta última proporción de alco-
hol/éster del orden de 10 a 10.000 existen dos moda
lidades alternativas del invento. En la primera de
tales modalidades el producto consiste esencialmen-
te en un 100% de éster a niveles de conversión del
30. alcohol de hasta 90 moles %; a un nivel de conver-



sión del alcohol de aproximadamente el 90% el producto es ácido de una forma virtualmente completa.

De modo similar, las proporciones de alcohol a éster en la carga de alimentación del orden de 2 a 10, permiten la obtención de diversas proporciones de ácido y éster mezclados en el producto.

Los casos citados se resumen a continuación:

	<u>Relación de alcohol/Ester</u>	<u>Producto Principal</u>
	0,001 a 2	ácido
10.	2 a 10	mezcla de ácido y éster
	10 a 10.000	
	a) hasta aproximadamente una conversión del 90% de alcohol	éster
15.	b) por encima de un 90% de conversión de alcohol	ácido

Como ejemplo de la modalidad arriba descrita para la producción de gran proporción de ácido, v.g., ácido acético, como producto deseado, la carga al reactor comprende una proporción relativamente baja del alcohol. Así, en la producción de ácido acético, la relación o proporción no es superior a 2 moles de metanol por mol de acetato de metilo. Por consiguiente, el sistema de purificación emplea un tren de destilación para recuperar el producto ácido acético mediante destilación, mientras que el resto de los componentes de punto de ebullición más bajo consistentes principalmente en sustancia azeotrópica de yoduro de metilo, metanol sin reaccionar y acetato de metilo se recicla.



Para llevar a cabo una segunda modalidad, arriba descrita, para la producción de gran proporción de éster, v.g., acetato de metilo, como producto deseado, la carga del reactor comprende una proporción relativamente grande de alcohol, v.g., superior a 10 moles de metanol por mol de acetato de metilo.

Por consiguiente, el sistema de purificación emplea un tren de destilación para recuperar el acetato de metilo por destilación, mientras que el resto de los componentes consistentes principalmente en carga de alimentación sin reaccionar, iodo de metilo (u otras sustancias aceleratrices de haluro), metanol y agua se reciclan. El acetato de metilo se hidroliza por ejemplo por contacto con vapor, según se describe en esta memoria, aislando así el ácido acético con la recuperación de alcohol metílico que se puede reciclar. No obstante, el producto éster se utiliza a menudo de por sí como disolvente en procesos químicos o para la formulación de composiciones de recubrimiento.

Cuando se realiza el proceso de elaboración en fase líquida en ausencia de otro compuesto como disolvente con un punto de ebullición mayor que el ácido acético (según se indicará más adelante), se recicla una parte del producto ácido acético conteniendo el sistema catalizador de iridio (incluyendo otros compuestos de haluro inorgánico como sustancias aceleratrices) al reactor para devolver dicho sistema catalizador a la zona de reacción.



- Los reactivos que se emplean en los procedimientos presentes son esencialmente alcoholes ari-
los y alquilos y derivados de los alcoholes como son
los éteres, ésteres y haluros orgánicos que tienen
de 1 a 20 átomos de carbono (preferentemente de 1 a
10 átomos de carbono), incluyendo componentes de ca-
dena lineal y ramificada. El segundo componente esen-
cial es el monóxido de carbono. No obstante, el mo-
nóxido de carbono no necesita ser de gran pureza co-
mo el que ha sido preciso en los procedimientos de
técnicas anteriores al invento. En lugar de esto, el
monóxido de carbono puede ser una mezcla de baja con-
centración que contenga de 1 volumen % a 99,9 volú-
menes % de monóxido de carbono, estando compuesto
el resto de la mezcla de gas por gases elegidos del
grupo consistente en nitrógeno, hidrógeno, monóxido
de carbono, gases nobles, agua e hidrocarburos para-
fínicos que tengan de 1 a 4 átomos de carbono. Las
proporciones preferibles de monóxido de carbono son
las comprendidas entre 30 moles % a 70 moles % con
los gases citados.

- Una modalidad alternativa del presente in-
vento comprende el uso de catalizadores polifásicos
compuestos por un vehículo sólido poroso sobre el
que se prepara un catalizador en fase líquida añadi-
endo un disolvente por separado de temperatura ele-
vada de ebullición a la solución catalizadora acti-
va preformada que contiene los componentes de metal
noble y sustancia aceleratriz de halógeno en un di-
solvente más volátil según se ha descrito anterior-



- mente. Ulteriormente se dispersa sobre el vehículo o soporte la solución catalizadora activa que comprende el disolvente de elevado punto de ebullición. El disolvente de elevado punto de ebullición tiene en general una presión de vapor de 10^{-12} a 10 mm Hg, siendo el grado preferido de 10^{-10} a 1 mm. Se citan como ejemplos de disolventes: el aceite mineral, 1-metilnaftaleno, etilenglicol, éteres de polifenilo, tetraetilenglicol, ftalato de diisodécilo, ftalato de dioctilo, bis(2-etilhexil)adipato, dioleato de 1,3-propanodiol, diestearato de etilenglicol, adipato de polidietilenglicol, adipato de 1,4-butanodiol, acetato isobutirato de sacarosa, fosfato de trixileno, perfluortributilamina, 4-metilquinolina, sales orgánicas o inorgánicas de temperatura elevada de ebullición, como es el acetato cúprico.
- 5.
- 10.
- 15.

Cuando hay presente éster en la carga de alimentación, se carga normalmente con cantidades equimolares de agua, aunque se puede emplear más o menos agua. La referencia que se hace al éster en las proporciones citadas se basa en que haya presente una cantidad molar de agua equivalente al número de moles de éster presente.

20.

Se ha descubierto que el agua ejerce en general un efecto beneficioso sobre la velocidad de reacción. No obstante, añadiendo agua con la carga de alimentación en exceso a la cantidad equimolar, v.g., un exceso del 50 al 300% de dicha cantidad equimolar, ya presente con el éster, según se ha indicado, promueve la producción del ácido carboxíli-

25.

30.



co. Por otro lado la producción de éster se ve favorecida trabajando con menores cantidades de agua, v. g., 50 al 100% de las proporciones equimolares arriba indicadas.

5. Las soluciones catalizadores citadas empleadas en la modalidad de fase líquida compuestas esencialmente por: (1) el alcohol reactivo y producto ácido, (2) un metal noble, v.g., compuesto de iridio, platino, osmio, y rutenio, y (3) un halógeno acelerador, pueden modificarse complementariamente añadiendo un disolvente inerte de alto punto de ebullición como componente adicional. Dicho disolvente inerte puede tener un punto de ebullición de 25°C por lo menos (C.N.P.T.) superior al del producto ácido y éster.
10. Los disolventes inertes comprendidos dentro de esta categoría consisten en hidrocarburos de parafina de 10 a 30 átomos de carbono, hidrocarburos aromáticos de 12 a 40 átomos de carbono, ácidos orgánicos de 3 a 20 átomos de carbono y estos
15. compuestos de los citados ácidos en combinación con la carga de alimentación de alcohol que experimenta la carbonilación y también ésteres alcoxi de ortofósforo y ortosilicio en los que el grupo alcoxi tiene el mismo número de átomos de carbono que
20. la carga de alcohol que experimenta la carbonilación, así como los derivados que contienen cloro, bromo y yodo de todos los disolventes arriba citados. Las lista que se da a continuación ejemplifica tales disolventes: dodecano, hexadecano, naftaleno,
25. difenilo, ácidos propiónico, ácido octanoico, ácido
- 30.

ftálico, ácido benzoico, ftalato de cicloctilo, ftalato de dimetilo, benzoato de etilo, ftalato de didecilo, adipato de dimetilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de dibutilfenilo, ortosilicato de tetrametilo, ortosilicato de tetrabutilo, cloronaftaleno, difenilos clorados, etc.

Los disolventes inertes, según se ha descrito, se refieren a las especies moleculares reales que se hallan presentes en la mezcla de reacción de carbonilación. Por consiguiente, se pueden cargar derivados modificados inicialmente, por ejemplo, un éster que tenga un número de átomos de carbono mayor o menor que las escalas citadas en un número de uno, dos o más átomos de carbono. En condiciones de reacción en presencia del alcohol de alimentación, dichos ésteres experimentan el cambio del éster a especímenes de equilibrio que se hallan comprendidos dentro de las escalas citadas.

Otra modalidad del procedimiento utiliza un disolvente inerte de elevado punto de ebullición como es el ftalato de dimetilo según se ha descrito, con la proporción relativamente grande del alcohol, junto con el componente catalizador de iridio y la sustancia aceleratriz. En esta modalidad, particularmente idónea para su empleo con un sistema de reactor burbujeado con gas, la carga de alimentación es un líquido que puede ser alcohol metílico con el monóxido de carbono introducido en forma gaseosa. Entonces se separa el chorro de producto como un vapor que contiene acetato de metilo como componente



principal. En esta modalidad del invento no se saca líquido, con lo que se consigue una notable ventaja en razón a la eliminación del manejo de catalizador; y, Por consiguiente, se reducen al mínimo las pérdidas de catalizador. Después se condensa el chorro de vapor que sale del reactor; contiene el acetato de metilo que se recupera del condensado líquido mediante destilación, y una pequeña proporción de ácido acético que se recicla. El acetato de metilo se hidroliza con agua o vapor de agua para obtener ácido acético como producto principal mientras que el metanol resultante de la hidrolisis del éster se recicla.

Otra modalidad del invento se basa en el empleo de la reacción de carbonilación según se ha descrito para la purificación de los chorros de hidrógeno que contienen pequeños porcentajes, v.g., del 0,1 al 10 por ciento de monóxido de carbono en volumen. Dicho chorro de gas, cuando se dispone de él en una planta industrial resulta con frecuencia conveniente como fuente de hidrógeno puro, pero es muy difícil de separar del monóxido de carbono. El procedimiento presente basado en el uso de un catalizador de metal noble es fácilmente adaptable a esta purificación puesto que el monóxido de carbono existente en dicha mezcla experimenta fácilmente reacción con un alcohol, por ejemplo, alcohol butílico para dar ácido pentanoico. Debido a lo completo de la reacción, el monóxido de carbono se separa totalmente de la mezcla de gas mientras que el hidró-



- geno no entra en reacción y se separa fácilmente en forma de chorro de gas hidrógeno puro. Esta modalidad del invento, empleando un catalizador de metal noble, v.g., catalizador de iridio, platino, paladio, osmio o rutenio, representa un perfeccionamiento importante sobre los catalizadores de carbonilación anteriores al invento como son los compuestos de cobalto. Los compuestos de cobalto no pueden tolerar la presencia de hidrógeno puesto que el hidrógeno reacciona también con el ácido y productos de éster catalizados por medio de dichos compuestos de cobalto. Por consiguiente, ocurre una mayor redistribución de productos con la producción de diferentes ácidos superiores, alcoholes y aldehidos cuando se emplean catalizadores de cobalto.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los catalizadores de metal noble del presente invento se caracterizan por su elevado grado de especificidad para la reacción de carbonilación, v.g., la reacción de alcoholes con monóxido de carbono para obtener ácido carboxílico. Ese control sobre las diversas reacciones en competición para obtener el ácido carboxílico con gran producción es sorprendente porque otros catalizadores metálicos no muestran tal especificidad para esta reacción. Los metales del grupo del hierro como el propio hierro, cobalto y níquel difieren de los catalizadores de metal noble del invento, v.g., iridio, platino, paladio, osmio y rutenio, en que los metales del grupo del hierro catalizan simultáneamente las reacciones de hidrogenación en un grado muy elevado.
- 20.
- 25.
- 30.



vado. Por consiguiente, los productos obtenidos comprenden los alcoholes superiores inmediatos así como aldehidos y ácidos carboxílicos con 2 átomos más de carbono que los alcoholes de partida. Además,

5. los catalizadores del grupo del hierro, particularmente el cobalto, exigen una presión parcial del monóxido de carbono bastante mayor para permanecer estables. Cuando se emplean presiones moderadas, v.g., de menos de unos $140,6 \text{ kgs/cm}^2$ (relativos) del monóxido de carbono, a una temperatura de 175°C , se ve

10. que el catalizador de cobalto se desprende o descompone al metal libre que se adhiere a las paredes del reactor y, de esta forma, se pierde como catalizador.

Otra ventaja notable que ofrecen los catalizadores de iridio sobre los catalizadores de cobalto es la eliminación de susproductos gaseosos indeseables incluyendo dióxido de carbono y metano que se obtienen como resultado de la reacción de cambio de agua-gas catalizada por cobalto. Además,

15. se forman también cantidades notables de subproducto indeseable, éter de dimetilo, en presencia del sistema catalizador de cobalto, según se ilustra en los Ejemplos 3 y 4 más adelante. Este compuesto de éter alcanza una presión parcial muy elevada en las

20. condiciones de reacción empleadas y necesita el empleo de un sistema de reacción, de presión total elevada para mantener la presión parcial necesaria del monóxido de carbono para que reaccione formando ácidos carboxílicos, v.g., $140,6 \text{ kgs/cm}^2$ (relativos)

25. de presión total para $72,5 \text{ kgs/cm}^2$ (relativos) de

30.



presión parcial del monóxido de carbono a una temperatura de reacción de 175°C.

5. Para poder comprender mejor el procedimiento del presente invento se exponen a continuación algunas formas de realización específicas del mismo. Estos ejemplos e ilustraciones no deben traducirse en modo alguno como limitación al alcance del invento.

10. Los dibujos, que forman parte de la memoria descriptiva presente ilustran también ciertas modalidades del invento. La Figura 1 representa la modalidad de fase líquida, mientras que la Figura 2 representa la modalidad de fase vapor del invento.

15. La Figura 1 ilustra un procedimiento mediante el cual se introduce monóxido de carbono en el reactor 3 por la línea 1 y se burbujea en la solución líquida en el reactor. El chorro de gas puede contener también componentes que sean inertes en la reacción tales como hidrógeno, nitrógeno, metano, etc., además del monóxido de carbono. Un reactor que contiene 7570 litros de solución líquida tiene una concentración de 5×10^{-3} moles/litro de clorocarbonil-ditriphenilfosfina iridio (I) y 0,6 mol/litro de yoduro, v.g., como yoduro de metilo. Una velocidad normal

20. de gas a través de este medio líquido de reacción es de 38,505 kgs de monóxido de carbono por minuto. El reactor funciona a 200°C y a una presión relativa de 35,15 kgs/cm². La carga líquida de alimentación en el reactor se introduce por la línea 2. La carga

25. consiste en un chorro de alimentación de metanol en

30.



pleado para purificar el gas efluente (línea 23), un chorro de reciclado de catalizador (línea 42), un chorro de reciclado que contiene principalmente acetato de metilo, metanol sin reaccionar y yoduro de metilo (línea 45) y un chorro hasta completar para mantener la concentración de catalizador y yoduro en el reactor (línea 43).

El efluente gaseoso del reactor sale por la línea 4, se enfría a unos 10°C en el cambiador de calor 5 y va a un separador de presión elevada 10. El líquido condensado procedente del separador 10 se saca por la línea 11; se reduce la presión por medio de la válvula 12 y entonces el líquido va a un separador de baja presión 17. El gas que sale del separador de baja presión 17, por la línea 14, consistente principalmente en monóxido de carbono, yoduro de metilo, metanol y acetato de metilo, se mezcla con el gas efluente del separador de gran presión /línea 13) que es principalmente monóxido de carbono y penetra en el depurador de metanol 25 por la línea 20. En el depurador 25, la carga de metanol introducida por la línea 22 a una velocidad de 36,24 kgs/minuto se emplea para separar la pequeña cantidad de yoduro de metilo, acetato de metilo, y ácido acético del gas antes de que salga de la instalación. El gas efluente que sale por la línea 21 puede reciclarse o, si el contenido de gas inerte es elevado, se puede purgar o quemar. El metanol se separa del depurador 25 a través de la línea 23 y se introduce en el reactor por dicha línea 23 después



de comprimirse por medio de la bomba 24.

- El efluente líquido del reactor 3 se saca del reactor por la línea 6. Después de bajar la presión por medio de la válvula 7, se introduce el efluente líquido en la columna de destilación flash 30 en la que se separan los compuestos de bajo punto de ebullición del ácido acético y los demás componentes volátiles como es el sistema catalizador. Los componentes de bajo punto de ebullición consisten principalmente en acetato de metilo, yoduro de metilo y metanol sin reaccionar salen por la línea 31 y se mezclan con la fase condensada del separador de baja presión en la línea 15 que contiene también estos compuestos de punto bajo de ebullición. Este chorro mezclado de la línea 15 a 31 se comprime por medio de la bomba 16 y se recicla al reactor por la línea 45.

- El ácido acético y otros compuestos de punto superior de ebullición se sacan por la línea 32 de la columna 30 y penetran en la columna de destilación rápida o columna de destilación flash 40. En esta columna el ácido acético que puede contener agua se separa de los demás componentes de elevado punto de ebullición, compuestos principalmente por el catalizador. El producto ácido acético se saca por la línea 41 y puede purificarse adicionalmente para eliminar el agua. Los componentes de elevado punto de ebullición salen por la línea 42 y se comprimen a la presión del reactor por medio de la bomba 44. Si no hubiera presente componente alguno de



punto elevado de ebullición, aparte del ácido acético, como podría ser un disolvente de elevado punto de ebullición, se puede entonces reciclar parte del ácido acético por la línea 42 para devolver el catalizador al reactor. Un pequeño chorro de purga de líquido puede sacarse por la línea 46 para evitar la acumulación de compuestos de elevado punto de ebullición. Después de eliminar la impureza de la línea 46, se recupera el catalizador y se puede añadir para componer el chorro (línea 43).

El procedimiento del presente invento puede realizarse de una forma discontinua o continua. En un proceso de elaboración discontinua los reactivos se cargan en la solución de catalizador líquido, que después se somete a la temperatura deseada y a las condiciones de presión necesarias, después de los cual se separan los productos de la mezcla de la reacción. En un proceso de elaboración continua, como el descrito anteriormente, se mantiene el catalizador en estado líquido, suministrándose los reactivos de una forma continua en la zona de reacción que contiene el catalizador, a la temperatura y presión deseadas. Los productos se sacan de una forma continua, bien en estado de vapor o, como se ha descrito, sacando una parte de la solución catalizadora que contiene también carga sin reaccionar, componentes de equilibrio y el producto deseado que después se separan de la solución catalizadora para permitir el reciclo de solución catalizadora, carga sin reaccionar y también los componentes de equilibrio.



Con el fin de describir la modalidad de fase vapor del invento, la Figura 2 ilustra un procedimiento mediante el cual el monóxido de carbono se introduce por la línea 101 al reactor 103 que con

5. tiene el catalizador de metal noble sobre soporte. El chorro de gas puede contener también componentes inertes en la reacción tales como hidrógeno, nitrógeno, metano, etc., además del monóxido de carbono. El reactor 103 contiene 453 kgs de catalizador compuesto por carbón activo con un tamaño de partícula

10. de 6 mm, que contiene en peso un 1% de componente de metal noble calculado como metal noble elemental y preparado según se ha explicado anteriormente.

La velocidad normal de alimentación al reactor 103 es de 38,50 kgs/minuto de monóxido de carbono. El reactor funciona a 275°C y a una presión de 7,03 kgs/cm². La línea 102 sirve para introducir metanol más acetato de metilo reciclado, metanol sin reaccionar, yoduro de metilo, etc.

15.

El efluente gaseoso del reactor sale por la línea 104 y se emplea para precalentar la carga en el cambiador de calor 106. La línea 104 se enfría complementariamente en el cambiador de calor 105 y va al separador de alta presión 110. El líquido condensado del separador 110 se saca por la línea 111; se hace bajar la presión por medio de la válvula 112 y entonces el líquido pasa al separador de baja presión 117. El gas que sale del separador de baja presión 117, por la línea 114, consistente principalmente en monóxido de carbono, yoduro de metilo, me-

20.

25.

30.



tanol y acetato de metilo, se mezcla con el gas e-
fluente de la línea 113 del separador de alta pre-
sión que es principalmente monóxido de carbono y pe-
netra en el depurador de metanol 125 por la línea
5. 120. En el depurador 125, el metanol de alimenta-
ción introducido por la línea 122 a una velocidad de
aproximadamente 36,24 kgs/minuto se emplea para sepa-
rar la pequeña cantidad de yoduro de metilo, aceta-
to de metilo, ácido acético y otros componentes vo-
10. látiles del gas antes de que salga de la instalación.
El gas efluente que sale por la línea 121 puede re-
cyclarse o, si el contenido de gas inerte es elevado,
se puede expulsar o quemar. El metanol de alimenta-
ción y componentes recuperados se sacan del depura-
15. dor 125 por la línea 123.

El efluente líquido del separador 117 se
saca por la línea 115. Este efluente se introduce
en la columna de destilación 130 donde se separan
los compuestos de punto bajo de ebullición del áci-
do acético. Los componentes de bajo punto de ebulli-
20. ción consistentes principalmente en acetato de meti-
lo, yoduro de metilo, metanol sin reaccionar y otros
componentes volátiles, salen por la línea 131 y se
mezclan con el efluente líquido del depurador, lí-
25. nea 123 para llegar a la línea 126.

El ácido acético y otros compuestos de
punto de ebullición superior se sacan por la línea
132 de la columna 130 y penetran en la columna de
destilación 140. En esta columna se separa ácido
30. acético que puede contener agua de los otros compo-



mentos de punto de ebullición elevado.

- El producto de ácido acético se saca por la línea 141 y este producto se puede purificar complementariamente para eliminar el agua. Los componentes de punto de ebullición elevado salen por la línea 142 y se mezclan con la línea 126 para convertirse en carga de alimentación del reactor, línea 102, después de haberse comprimido por medio de la bomba y precalentado en el cambiador de calor 106.
5. Se puede sacar un pequeño chorro de purga por la línea 146 para evitar la acumulación de compuestos de punto elevado de ebullición.
- 10.

- El procedimiento del presente invento puede llevarse a cabo bien como proceso de elaboración discontinua o continua. El presente catalizador sólido puede emplearse como lecho fijo o fluido. El reactor puede consistir en una serie de lechos de catalizador con enfriamiento interetápico entre los lechos del catalizador o bien el catalizador puede disponerse en tubos con un dispositivo de cambio de calor alrededor de los tubos. Estos tubos que contienen catalizador pueden disponerse en paralelo o en series. El contenido de metal del catalizador puede variar en el reactor para obtener mayores ventajas. También se puede utilizar un lecho de soporte de catalizador, por sí, sin componentes metálicos, de forma que el chorro de gas pase por dicho lecho con objeto de que recoja cualquier parte de catalizador barrido del reactor. También es una modalidad del invento emplear flujo ascendente o descendente
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



por el reactor, con inversión periódica del chorro de gas con el fin de obtener ventajas adicionales de operación como es el mantener un lecho limpio de catalizador.

5. Otra modalidad comprende el empleo de un reactor en el que se hallen presentes fases líquida, gaseosa y sólida, v.g., del tipo percolador o de suspensión espesa. El sólido consiste en un componente estable sobre soporte de metal noble que puede ser
10. un metal noble cerovalente sobre un soporte o vehículo, que se estabiliza contra la disolución producida por los componentes de fase líquida condensados a presión. La fase gaseosa comprende entonces principalmente monóxido de carbono.
15. Con el fin de ilustrar el presente invento, se exponen a continuación unas modalidades específicas del procedimiento. Estos ejemplos e ilustraciones no han de interpretarse en modo alguno como limitación del alcance del invento. Se verá que la mayoría de los ejemplos se mantienen a un nivel bajo de conversión con el fin de obtener comparaciones de los diversos factores.
20. En un método preferente de preparación de un catalizador, el componente de metal noble se dispersa en un soporte inerte y se añade posteriormente la sustancia aceleratriz en la carga de alimentación del reactor.
25. En otro método, el catalizador sobre soporte conteniendo el metal noble y sustancia aceleratriz de halógeno se prepara y da forma antes de ser
- 30.



cargado en el reactor.

Ejemplo 1

- Se carga un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 0,554 g de
5. un compuesto de iridio con la fórmula IrCl_3 , 28,8 g de una sustancia aceleratriz consistente en yoduro de metilo, CH_3I , 196,9 g de ácido acético como disolvente y 79 g de metanol como carga de alimentación.
10. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total relativa de $70,3 \text{ kgs/cm}^2$, correspondiente a una presión parcial relativa de unos $56,2 \text{ kgs/cm}^2$ a una temperatura de reacción de 175°C . La reacción se lleva a cabo
15. a una presión constante para producir una solución que contiene la distribución siguiente de productos:
20. 87,5 % en peso de ácido acético
4,6 % en peso de yoduro de metilo
8,9 % en peso (catalizador, etc.)
25. La selectividad de la formación del producto ácido acético deseado es mayor que el 95% a una conversión de virtualmente el 100% de metanol. No se forman cantidades sensibles de subproductos como son los aldehidos, éter dimetílico, ácidos carboxílicos de punto de ebullición superior, metano o dióxido de carbono. El tiempo necesario para que el 50 % del metanol se convierta en ácido acético es de 82 minutos. El presente experimento así como los demás
30. ejemplos, se realiza a lenta velocidad con el fin



de permitir un estudio del mecanismo de la reacción. No obstante, cuando se aumentan las velocidades a las de una instalación industrial se obtienen también una selectividad y conversión elevadas.

5. Cuando este experimento se realiza con una cantidad molar equivalente de cloruro de cobalto en lugar de cloruro de iridio como catalizador, la selectividad y producción del ácido acético deseado disminuye notablemente. Se ha averiguado que los
10. catalizadores de cobalto difieren radicalmente de los catalizadores de iridio porque los catalizadores de cobalto producen también reacciones de hidrogenación como es la hidrogenación del producto ácido carboxílico deseado a aldehidos y alcoholes del mismo
15. número de átomos de carbono. Por consiguiente, el empleo de catalizadores de cobalto da por resultado una producción sustancial de varios subproductos indeseables que comprenden etanol, acetaldehido y el ácido carboxílico inmediatamente superior en
20. número de átomos de carbono, v.g., ácido propiónico. Otra distinción de los catalizadores de iridio sobre los catalizadores de cobalto es la eliminación de subproductos gaseosos indeseables, incluyendo dióxido de carbono y metano que se obtienen como resultado de la reacción de cambio de agua-gas catalizada por medio de cobalto. Además, se forman también
25. cantidades notables de subproducto indeseable, éter dimetílico, en presencia del sistema catalizador de cobalto, según se indica en los Ejemplos 3 y 4 más
30. adelante. Este compuesto de éter alcanza una presión



parcial muy elevada en las condiciones de reacción empleadas y necesita el empleo de una instalación de reacción de presión total elevada para mantener la presión parcial necesaria del monóxido de carbono para reaccionar formando ácidos carboxílicos, v. g., 140,6 kgs/cm² (relativos) de presión total para una presión parcial de monóxido de carbono de 52,73 kgs/cm² a una temperatura de reacción de 175°C.

10. Otra distinción más de los catalizadores de iridio comparados con los catalizadores de cobalto es el hecho de que se emplean presiones parciales de monóxido de carbono menores sin desprendimiento del metal. Así, el desprendimiento de metal de cobalto tiene lugar en el Ejemplo 4 a 147,6 kgs/cm² de presión parcial relativa del monóxido de carbono, aumentando el desprendimiento a menores presiones. Por el contrario, los catalizadores de iridio no desprenden metal aún a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de 10,54 kgs/cm².

20.

Ejemplo 2

Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,17 g de un complejo de iridio (compuesto de coordinación) que tenía la fórmula $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\bar{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, 28,8 g de una sustancia aceleratriz que consistía en yoduro de metilo, CH_3I (relación de acelerador de halógeno a átomos de iridio de aproximadamente 140:1, 196,9 g de ácido acético como disolvente y 79 g de metanol como carga de alimentación.

30.

Se presionizó el reactor con monóxido de



5. carbono a una presión total de $70,3 \text{ kgs/cm}^2$, correspondiente a una presión parcial de monóxido de carbono de aproximadamente $56,24 \text{ kgs/cm}^2$ a la temperatura de reacción de 175°C . La reacción se llevó a cabo a presión constante para producir una solución que contenía la distribución de productos que sigue:

- 93,8 % en peso de ácido acético
- 2,30% en peso de yoduro de metilo
- 2,90% en peso (catalizador, etc.)

10. La selectividad a la formación del producto deseado ácido carboxílico fué superior al 95% a una conversión de virtualmente el 100% de metanol. No se formaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehidos, éter dimetílico, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, metano, o dióxido de carbono, El tiempo necesario para que el 50% de metanol se convirtiera en ácido acético fué de 200 minutos.

20. Este ejemplo demuestra el efecto que produce el empleo de un complejo de iridio como catalizador en lugar de sal simple de iridio, comparado con el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

25. Este ejemplo demuestra que cobalto carbonilo es un sistema catalizador mucho menos eficaz que el presente sistema de compuestos de iridio. Un reactor de proceso discontinuo se cargó con los siguientes ingrediente: 2.58 g de cobaltocarbonilo, 28,8 g de un acelerador consistente en CH_3I , 165 g de benceno como disolvente y 79 g de metanol como

30.



- carga de alimentación. El reactor se presionizó inicialmente con monóxido de carbono a una presión total de $70,3 \text{ kgs/cm}^2$ (correspondiente a una presión parcial de monóxido de carbono de $52,73 \text{ kgs/cm}^2$) a
5. la temperatura de reacción de 175°C . La reacción se realizó a una presión constante. Más de 50 moles % de la carga de alimentación se transformaron en éter dimetílico. Se produjeron asimismo trazas de acetato de metilo. No se obtuvo ningún ácido acético.
10. Ejemplo 4
- Este ejemplo demuestra que las sales de cobalto son catalizadores relativamente deficientes para la producción de ácido acético a partir de metanol aún cuando se empleen presiones más elevadas de
15. monóxido de carbono y temperaturas más elevadas. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: $1,57 \text{ g}$ de $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $3,81 \text{ g}$ de ioduro como sustancia aceleratriz y 237 g de carga de metanol. Se presionizó inicialmente el
20. reactor con monóxido de carbono a una presión total relativa de $175,7 \text{ kgs/cm}^2$ (presión parcial del monóxido de carbono de $140,6 \text{ kgs/cm}^2$ relativos) a la temperatura de reacción de 195°C . Ocurrió una rápida descomposición del catalizador de cobalto a metal
25. de cobalto (desprendimiento). El análisis de la mezcla de reacción demostró que más de 60 moles % de la carga de metanol se convirtió en éter dimetílico. También se produjo una cantidad considerable de agua y menos de 5 moles % de carga de metanol se convirtieron en acetato de metilo y ácido acético.
- 30.



Ejemplo 5

Este ejemplo demuestra que un compuesto de iridio en combinación compleja con trifenilfosfina en un disolvente inerte y en presencia de grupos coordinadores adicionales de trifenilfosfina es un catalizador reactivo.

Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,17 gramos de un complejo de iridio que tenía la fórmula

10. $[(C_6H_5)_3P]_2IrCOCl$, 19,6 g de grupos coordinadores de trifenilfosfina $(C_6H_5)_3P$, 57,5 gramos de una sustancia aceleradora consistente en CH_3I , 154 g de benceno como disolvente y 79 g de carga de alimentación de metanol. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total de

15. $70,30 \text{ kgs/cm}^2$ relativos (presión parcial del monóxido de carbono de unos $52,73 \text{ kgs/cm}^2$ relativos) a una temperatura de reacción de $175^\circ C$. La reacción se realizó a presión constante para obtener una solución

20. que contenía la distribución de productos que sigue (excluido el disolvente):

88,3 % de ácido acético

11,7 % en peso de ioduro de metilo

La selectividad a la formación de producto ácido carboxílico fué superior al 95% a una conversión de virtualmente el 100% de metanol. No se detectaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehidos, éter dimetílico, ácido carboxílico de punto superior de ebullición, metano y dióxido de carbono

30. con cromatografía de gas. El tiempo necesario para



que el 50 % del metanol se convirtiera en ácido acético fué de 113 minutos.

Ejemplo 6

Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,17 g de un complejo de iridio que tenía la fórmula $\text{IrCOCl} \cdot \frac{1}{2}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}_2$, 18 g de agua, 33,6 g de una sustancia aceleratriz consistente en yoduro de potasio, KI (proporción % I/Ir aproximadamente 143:1) 178,5 g de ácido acético como disolvente y 79 g de metanol como carga de alimentación.

Se presionizó el reactor con monóxido de carbono a una presión total de 70,30 kgs/cm^2 relativos, correspondientes a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de aproximadamente 56,24 kgs/cm^2 a la temperatura de reacción de 175°C. La reacción se realizó a presión constante para producir una solución que contenía la distribución que sigue de productos:

88,7 % en peso de ácido acético
3,3 % en peso de yoduro de metilo
8,0 % (catalizador, etc.)

La selectividad a la formación del producto ácido carboxílico deseado fué superior al 95% con una conversión de metanol de virtualmente el 100%. No se formaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehidos, éster dimetílico, ácidos carboxílicos de punto de ebullición superior, metano o dióxido de carbono. El tiempo necesario para que el 50 % de metano se convirtiera en ácido



acético fué de 181 minutos.

5. Cuando se emplea bromuro de potasio o ácido bromhídrico en concentraciones molares equivalentes se obtiene un resultado similar a excepción de que la velocidad de reacción es algo más lenta. Este ejemplo demuestra el efecto que se obtiene empleando un compuesto de bromuro o yoduro como fuente de halógeno acelerador.

Ejemplo 7

10. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 0,554 g de un compuesto de iridio que tenía la fórmula IrCl_3 , 57,5 g de una sustancia aceleratriz que consistía en yoduro de metilo, CH_3I , y 215 g de una carga de metanol que contenía un 10% en peso de éter dimetílico.

15. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total relativa de $70,30 \text{ kgs/cm}^2$, correspondiente a una presión parcial de monóxido de carbono de aproximadamente $49,2 \text{ kgs/cm}^2$ relativos, a la temperatura de reacción de 175°C . La reacción se llevó a cabo a presión constante para obtener una solución que contenía la distribución de productos que sigue:

25. 83,5 % en peso de ácido acético
4,7 % en peso de yoduro de metilo
12,8 % en peso (catalizador, etc).

30. La selectividad a la formación del producto ácido carboxílico deseado fué superior al 95% a una conversión virtualmente del 100% de metanol. No se formaron cantidades sensibles de subproductos ta



les como aldehidos, éter dimetílico, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, metano o dióxido de carbono. El tiempo necesario para que el 50 % del metanol se convirtiera en ácido acético fué de 69 minutos.

Este ejemplo demuestra el efecto obtenido con una carga de alimentación impura con éter en el alcohol. Así se demuestra que el producto alcohol éter comercial de una planta de metanol no produce efecto perjudicial alguno en la reacción comparado con el Ejemplo 1.

Ejemplo 8

Se cargó un reactor de elaboración óiscontinua con los ingrediente que siguen: 1,17 gms de un compuesto de iridio que tenía la fórmula $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}/\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, 1,228 g de grupos coordinadores adicionales de trifenilfosfina, 28,8 g de una sustancia aceleratriz que consistía en yoduro de metilo, CH_3I , 25,6 g de ácido acético, 36,8 g de agua, 49,1 g de metanol, y 151,2 g de acetato de metilo, que corresponde a concentraciones de equilibrio de los componentes de éster y agua en las condiciones de reacción empleadas. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total relativa de $70,30 \text{ kgs/cm}^2$ que correspondía a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de aproximadamente $52,73 \text{ kgs/cm}^2$ a la temperatura de reacción de 175°C . La reacción se llevó a cabo a volumen constante hasta que hubo reaccionado prácticamente todo el monóxido de carbono (presión final re



lativa en el reactor de $17,57 \text{ kgs/cm}^2$, correspondiente a una presión parcial de virtualmente cero de monóxido de carbono).

- La distribución del producto de la reacción que se obtuvo tenía virtualmente las mismas concentraciones de acetato de metilo y agua que la carga inicial; no obstante, el 58% en peso del metanol cargado en el reactor se convirtió en ácido acético. No se formaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehidos, éter dimetílico, ácidos carbónicos de punto superior de ebullición, metano o dióxido de carbono. El tiempo necesario para que reaccionara prácticamente todo el monóxido de carbono con metanol y se convirtiera por lo tanto en ácido acético fué de 120 minutos, que corresponde a un rendimiento de espacio-tiempo de aproximadamente 1,5 moles de producto/litro de solución catalítica/hora. La proporción de conversión de monóxido de carbono cambia en un factor de menos de 2 sobre esta gama total de conversión. Se verá también que los parámetros de velocidad de este y los demás ejemplos se obtienen cuando se emplea una velocidad lo suficientemente baja para permitir un estudio del mecanismo de la reacción. No obstante, cuando se aumentan las velocidades a las de una instalación industrial se mantienen la misma selectividad y conversión elevadas.

Este ejemplo demuestra el concepto del procedimiento de utilizar un reactor continuo para producir ácido acético a partir de metanol mientras se



5. mantienen corrientes de reciclo de equilibrio del éster (acetato de metilo) y agua, siendo el resultado una conversión neta de la carga de alimentación de metanol al producto ácido acético deseado al par que se mantienen las citadas condiciones de equilibrio.

Ejemplo 9

10. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,17 g de un compuesto de iridio que tenía la fórmula $[(C_6H_5)_3P]_2IrCOCl$, 51 g de sustancia aceleratriz consistente en ácido iodhídrico acuoso al 57 %, 179 g de benceno como disolvente y 100 g de 1,4-butanol como carga de alimentación. El reactor se presionizó con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total de 35,15 kgs/cm² relativos, correspondiente a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de 29,87 kgs/cm² a una temperatura de reacción de 195°C. La reacción se llevó a cabo a presión constante para obtener una solución que contenía la distribución de productos que sigue: 30,7% de ácido adípico, en peso, 69,3 % en peso (catalizador, etc.). No se formaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehidos, éter, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, parafinas o dióxido de carbono al añadir un grupo CO a cada grupo OH.

15.

20.

25.

Ejemplo 10

30. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,17 g de un

- compuesto de iridio que tenía la fórmula $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$, 51 g de una sustancia aceleratriz que consistía en ácido iodhídrico acuoso al 57%, 150 g de benceno como disolvente y 82 g de heptanol como carga de alimentación. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total relativa de 35,15 kgs/cm^2 , correspondiente a una presión parcial de monóxido de carbono de aproximadamente 29,87 kgs/cm^2 relativos, a la temperatura de reacción de 175°C. La reacción se llevó a cabo a presión constante para obtener una solución que contenía la distribución de productos que sigue:
- 32,5 % en peso de ácido octanoico
 - 67,5 % en peso (catalizador, etc.)
- No se formaron cantidades sustanciales de subproductos tales como aldehidos, éteres, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, parafinas o dióxido de carbono.
- Este ejemplo demuestra la capacidad que tiene el sistema del catalizador para carbonilar alcohóles de cadena larga.

Ejemplo 11

- Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,17 g de un compuesto de iridio que tenía la fórmula $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$, 28,8 g de sustancia aceleratriz que consistía en yoduro de metilo, CH_3I , 72 g de ácido acético como disolvente y 167 g de metanol como carga de alimentación, que después del equilibrio equivalía a aproximadamente la misma proporción



de alimentación de alcohol/éster de 3,4 que en el Ejemplo 25.

5. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono a una presión total de 35,15 kgs/cm² relativos, correspondiente a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de aproximadamente 17,57 kgs/cm² a la temperatura de reacción de 175°C. La reacción se llevó a cabo a una presión constante para obtener una solución que contenía esencialmente la misma distribución de producto que en el Ejemplo 10. en condiciones similares de reacción.

15. Según el criterio establecido en la presente memoria, la distribución de producto se controla por medio de la relación de alimentación de alcohol/éster de equilibrio aún cuando la carga alimentada inicialmente contenga ácido orgánico y alcohol en lugar del éster preformado de los dos compuestos. Por consiguiente la distribución del producto es una mezcla de productos de ácido y éster de acuerdo con la gama de proporción de alcohol/éster de 2 a 10. 20.

Ejemplo 12

Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,17 g de un compuesto de iridio que tenía la fórmula 25. $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}/\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3/2$, 28,8 g de sustancia aceleratriz consistente en yoduro de metilo, CH_3I , 30 g de ácido acético como disolvente y 210 g de metanol como carga de alimentación, que es equivalente a una proporción de alcohol a éster de aproximadamente 12 30. después de la equilibración.



5. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total relativa de $35,15 \text{ kgs/cm}^2$, correspondiente a una presión parcial de monóxido de carbono de aproximadamente $17,57 \text{ kgs/cm}^2$ relativos a la temperatura de reacción de 175°C . La reacción se llevó a cabo a presión constante para obtener una solución que tenía la composición que sigue:

- 49,7% en peso de acetato de metilo
- 10. 6,3% en peso de ácido acético
- 5,4% en peso de yoduro de metilo
- 16,5% en peso (catalizador, etc)
- 22,1% en peso de metanol

15. La selectividad a la formación del producto éster deseado es de aproximadamente un 87% a aproximadamente un 67% de conversión de metanol. No se formaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehidos, éter dimetílico, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, metano, y/o

20. dióxido de carbono. El tiempo necesario para la reacción fué de 185 minutos. La distribución de producto de una elevada proporción de éster está de acuerdo con el criterio expuesto en la presente memoria para una proporción de alimentación de alcohol/éster

25. superior a 10 y una conversión de metanol inferior al 90%.

30. En este ejemplo después del equilibrio de la mezcla cargada inicialmente, la solución contiene aproximadamente 37 g de acetato de metilo, 196 g de metanol y solamente 0,5 g aproximadamente



de ácido acético. Después de la reacción, la solución contiene aproximadamente 159 g de acetato de metilo y 19 g de ácido acético que corresponde a la producción neta de 122 g de acetato de metilo y 18,4gde ácido acético.

Ejemplo 13

Este ejemplo ilustra uno de los métodos de preparación de catalizador. Se preparó un catalizador sobre soporte sólido que contenía paladio disperso sobre un soporte o vehículo inerte, de la manera que sigue: Se disolvieron 0,53 g de cloruro de paladio que tenía la fórmula $PdCl_2$ en 15 ml de agua como disolvente. La solución resultante se añadió a 10 g de un soporte que consistía en carbón de malla 12-30 y gran área superficial.

Se secó la mezcla a 25°C al aire por espacio de 8 a 16 horas y después se secó al vacío a 110°C por espacio de 8 a 16 horas. Después se calcinó el catalizador en nitrógeno a 275°C por espacio de una hora. El catalizador sobre soporte (10 ml) se cargó en un reactor vertical de cristal de Pyrex de 457 mm de alto por 30 mm de diámetro. El lecho de catalizador resultante, 2 cm de profundidad, se cubrió con 100 ml de relleno inerte como precalentador. Las condiciones de elaboración y resultados se indican en la Tabla 1 junto con otros datos.

El efluente del reactor contenía el producto de ácido carboxílico deseado, incluyendo el éster del producto ácido y carga de alimentación de alcohol, agua y alcohol sin reaccionar, monóxido de



5. carbono y sustancia aceleratriz. La selectividad de conversión de alcohol al ácido carboxílico deseado y su éster es esencialmente del 100%. El análisis cromatográfico indicó que no tuvo lugar una producción sustancial de subproductos tales como aldehidos, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición y/o alcoholes, metano o dióxido de carbono.

10. Cuando se realizó este experimento en pruebas separadas con la cantidad equivalente de cloruro de cobalto, solo se obtuvieron vestigios de ácido acético (junto con algunos ácidos superiores y ésteres).

Ejemplos 14 - 22

15. Los catalizadores de los Ejemplos 2 a 10 se prepararon por el procedimiento arriba descrito. En la Tabla 1 se indican los resultados de evaluación de los catalizadores preparados a partir de una variedad de compuestos y con diversos soportes, junto con las composiciones de catalizador y las condiciones de reacción.

20.

25. También se pueden preparar catalizadores eficaces de carbonilación a partir de sales de metales nobles dispersas sobre soportes inertes en los que los componentes de metal nobles se reducen ulteriormente al estado de valencia cero con hidrógeno u otros reductores químicos adecuados. Un aumento notable de reactividad tiene lugar a una temperatura y/o presión más elevadas, v.g., hasta 49,21 kgs/cm² absolutos y aún más, sin efecto perjudicial

30. en el sistema de catalizador de metal noble sobre



soporte. Mediante una regulación adecuada de las condiciones de operación, se aumenta notablemente la productividad del producto carbonilado (ácido carbónico más parte de éster carboxilado). La vida del catalizador arriba citado es superior a 500 horas.



TABLA 1

Ejemplo	Sal Metálica	Disolvente	Soporte	Condiciones de Operación:	velocidad de alimentación moles/hora	Presión 1 atmósfera	Temperatura de reacción (°C)			Distribución del producto principal (% en peso)		
							CH ₃ OH	CH ₃ COOH	CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ I	CH ₃ COOH	CH ₃ COOCH ₃
13	PdCl ₂ ·2H ₂ O	H ₂ O	Carbón de malla 12x30 (carbón activo de Pittsburgh)		0,27		210	72,4	0,2	0,9	22,6	
14	Pd(NO ₃) ₂ ·XH ₂ O	H ₂ O	Kaiser KA 101 Al ₂ O ₃		0,02		215	75,6	0,1	0,7	21,5	
15	IrCl ₃	Conc. Aq. HCl	Carbón		0,50		212	74,9	0,1	2,1	21,8	
16	Ir(CO)Cl ₂ /P(C ₆ H ₅) ₃ /2	CH ₃ COOH	SiO ₂ gel (Davison)				220	75,0	0,1	1,5	22,3	
17	RuCl ₃ ·3H ₂ O	Con. Aq. HCl	Carbón				208	76,3	0,1	0,3	21,6	
18	Ru(CO)Cl ₂ /P(C ₆ H ₅) ₃ /3	CH ₃ COOH	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (Houldry S65)				209	72,6	0,2	0,2	20,8	
19	OsBr ₃ (CO) ₂ /P(C ₆ H ₅) ₃ /2	C ₆ H ₆	Carbón				206	75,2	0,1	0,2	23,5	
20	OsCl ₃	H ₂ O	Harshaw Mg 0601 MgO				215	74,1	0,1	0,3	23,6	
21	H ₂ PtCl ₆	H ₂ O	Carbón				201	76,4	0,1	0,2	22,8	
22	Pt(CH ₃) ₂ /P(C ₂ H ₅) ₃ /2 I	C ₆ H ₆	Kaiser KA 101 Al ₂ O ₃				203	75,2	0,2	0,5	21,3	

TABLA 1

Condiciones de Operación: velocidad
 CH_3OH
 CH_3I
 CO

Ejemplo	Sal Metálica	Disolvente	Soporte	Contenido de
13	$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O	Carbón de malla 12x30 (carbón activo de Pittsburgh)	3,0
14	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	H_2O	Kaiser KA 101 Al_2O_3	2,8
15	IrCl_3	Conc. Aq. HCl	Carbón	3,0
16	$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl} / \overline{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	CH_3COOH	SiO_2 gel (Davison)	2,0
17	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Con. Aq. HCl	Carbón	3,0
18	$\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2 / \overline{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	CH_3COOH	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Houldry S65)	3,0
19	$\text{OsBr}_3(\text{CO}) / \overline{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	C_6H_6	Carbón	2,1
20	OsCl_3	H_2O	Harshaw Mg 0601 MgO	2,1
21	H_2PtCl_6	H_2O	Carbón	3,
22	$\text{Pt}(\text{CH}_3) / \overline{\text{P}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	C_6H_6	Kaiser KA 101 Al_2O_3	3,



TABLA 1

Catalizador	Contenido final de Metal (%)	Temperatura de reacción (°C)	Distribución del producto principal (% en peso)			
			CH ₃ OH	CH ₃ COOH	CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ I
de malla de carbón de (Irgh)	3,0	210	72,4	0,2	0,9	22,6
KA 101	2,8	215	75,6	0,1	0,7	21,5
	3,0	212	74,9	0,1	2,1	21,8
1(Davison)	2,0	220	75,0	0,1	1,5	22,3
	3,0	208	76,3	0,1	0,3	21,6
2 ⁰ ₃ y S65)	3,0	209	72,6	0,2	0,2	20,8
	2,5	206	75,2	0,1	0,2	23,5
Mg O601	2,5	215	74,1	0,1	0,3	23,6
	3,0	201	76,4	0,1	0,2	22,8
KA 101	3,5	203	75,2	0,2	0,5	21,3



Ejemplo 23

Este ejemplo ilustra la preparación de catalizador empleando otro procedimiento. Se preparó un catalizador sobre soporte sólido conteniendo un componente de metal noble disperso sobre un soporte inerte de la manera siguiente: se disolvieron 2,5 g gramos de cloruro de iridiotrihidratado, que tenía la fórmula IrCl_3 , en 50 ml de ácido acético acuoso 3M como disolvente. Se calentó la solución a 80°C y se burbujó monóxido de carbono a través de la solución hasta que se obtuvo un color amarillo pálido. Después se enfrió la solución y se añadió 5,0 ml de HI acuoso al 57% en peso a la solución del compuesto de iridio. Ulteriormente se añadió la solución resultante que contenía el iniciador de iridio y la sustancia aceleradora de halógeno a 25 g de un soporte que consistía en carbón de malla 12-30 con gran área de superficie. Se secó la mezcla al vacío a 80°C durante 8 a 16 horas. Después se precalentó el catalizador en nitrógeno a 200°C por espacio de una hora.

El catalizador sobre soporte (10ml) se cargó en un reactor vertical de cristal de Pyrex de 457 mm de alto por 30 mm de diámetro. El catalizador resultante, 2 cm de profundidad, se recubrió con 100 ml de relleno inerte como precalentador. Las condiciones del proceso de elaboración fueron similares a las indicadas en la nota de encabezamiento de la Tabla 1 y la conversión obtenida fue similar a la del experimento con iridio del Ejem-



plo 3.

Ejemplo 24

Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 11,5 g de un complejo de paladio (compuesto de coordinación) que tenía la fórmula $[(n-C_4H_9)_3P]_2PdI_2$, 28,8 g de una sustancia aceleratriz que consistía en yoduro de metilo, CH_3I (relación de átomos de halógeno aceleradores a átomos de rodio aproximadamente 140:1), 196,9 g de ácido acético como disolvente y 79 gms de metanol como carga de alimentación.

Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total relativa de $70,30 \text{ kgs/cm}^2$, correspondiente a una presión parcial relativa de monóxido de carbono de aproximadamente $56,24 \text{ kgs/cm}^2$ a la temperatura de reacción de 175°C . La reacción se llevó a cabo a una presión constante para obtener una solución que contenía la distribución de productos que sigue:

- 20. 86,92 % en peso de ácido acético
- 3,46 % en peso de yoduro de metilo
- 9,62 % (catalizador, etc.)

La selectividad a la formación del producto de ácido carboxílico deseado es superior al 95% con una conversión virtualmente del 100% de metanol. No se formaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehidos, éter dimetílico, ácidos carbocíclicos de punto superior de ebullición, metano o dióxido de carbono. El tiempo necesario para que el 50% de metanol se convirtiera en ácido acético fué



de 11,2 horas. El presente experimento así como los demás ejemplos, se realizó a baja velocidad con el fin de que permitiera el estudio del mecanismo de la reacción. No obstante, cuando se aumentan las velocidades a las de una instalación industrial, también se obtienen una selectividad y conversión elevadas.

10. Cuando se realizó este experimento con una cantidad equivalente molar de cloruro de cobalto en lugar de compuesto de paladio como catalizador, la selectividad y rendimiento del producto de ácido acético deseado disminuyeron notablemente. Se ha averiguado que los catalizadores de cobalto difieren radicalmente de los catalizadores de paladio en que
15. los catalizadores de cobalto producen también reacciones de hidrogenación tales como la hidrogenación del producto de ácido carboxílico deseado a aldehidos y alcoholes del mismo número de átomos de carbono. Por consiguiente, el empleo de catalizadores de
20. cobalto da por resultado una producción sustancial de varios subproductos indeseables que comprenden etanol, acetaldehido y el ácido carboxílico inmediato superior en número de átomos de carbono, v.g., ácido propiónico. Otra distinción de los catalizadores
25. de paladio sobre los catalizadores de cobalto es la eliminación de subproductos gaseosos indeseables, incluyendo el dióxido de carbono y metano que se obtienen como resultado de la reacción de cambio de agua-gas catalizada por cobalto. Además, también se
30. forman cantidades notables del subproducto indesea-



ble, éter dimetílico, en presencia de un sistema ca-
talizador de cobalto, según se ha indicado en los
Ejemplos 3 y 4 anteriores. Este compuesto de éter
alcanza una presión parcial muy elevada en las con-
5. diciones de reacción empleadas y necesita el empleo
de una presión total elevada en el sistema de reac-
ción para poder mantener la presión parcial necesaria
de monóxido de carbono para que reacciones formando
ácidos carboxílicos, v.g., 140,61 kgs/cm² re-
10. lativos de presión total para 52,73 kgs/cm² relati-
vos de presión parcial del monóxido de carbono, a
una temperatura de reacción de 175°C.

Otra distinción más de los catalizadores
de paladio comparadas con los catalizadores de co-
balto es el hecho de que se pueden emplear presio-
15. nes parciales de monóxido de carbono inferiores sin
que tenga lugar el desprendimiento de metal. Así, el
desprendimiento de metal de cobalto ocurre en el E-
jemplo 4 a una presión parcial relativa del monóxido
de carbono de 147,6 kgs/cm² con un aumento de
20. desprendimiento metálico a menores presiones. Por el
contrario, los catalizadores de paladio como en el
Ejemplo 24 no desprenden metal aún a una presión par-
cial relativa de monóxido de carbono de 21,09 kgs/
25. /cm².

Ejemplo 25

Se cargó un reactor con los ingredientes
que siguen: 0,0022 g de un compuesto de platino que
tenía la fórmula $Pt(CH_3)_2(C_2H_5)_3P_2I$, 0,067 g de
30. una sustancia aceleratriz consistente en ioduro de



metilo, CH_3I , 0,484 g de benceno como disolvente y 0,158 g de metanol como carga de alimentación.

5. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono a una presión total de $21,09 \text{ kgs/cm}^2$ relativos a 25°C , correspondiente a una presión parcial relativa de monóxido de carbono de unos $28,12 \text{ kgs/cm}^2$, a la temperatura de reacción de 175°C . La reacción se llevó a cabo a un volumen constante por espacio de unas 16 horas para producir una solución que contenía la distribución de productos que sigue, excluyendo el disolvente:

10. 40,7 % en peso de acetato de metilo
2,2 % en peso de ácido acético
7,5 % en peso de ioduro de metilo
15. 49,6 % en peso de metanol sin reaccionar
No se formaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehidos, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, metano y/o dióxido de carbono.

20. Este ejemplo demuestra el empleo de un complejo de platino como catalizador en lugar de paladio comparado con el Ejemplo 24.

Ejemplo 26

25. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 3,82 g de un compuesto de rutenio que tenía la fórmula $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 28,8 g de una sustancia aceleratriz consistente en ioduro de metilo, CH_3I , 196,9 g de ácido acético como disolvente y 79 g de metanol como carga de alimentación.
30. tación.



Se presionizó el reactor con monóxido de carbono a una presión total de 70,30 kgs/cm² relativos, correspondiente a una presión parcial relativa de monóxido de carbono de unos 56,24 kgs/cm² a la temperatura de reacción de 175°C. La reacción se llevó a cabo a presión constante para obtener una solución que contenía la distribución que sigue de productos:

- 88,7 % en peso de ácido acético
- 4,2 % en peso de ioduro de metilo
- 7,1 % en peso (catalizador, etc.)

No se formaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehidos, éter dimetílico, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, metano, o dióxido de carbono. El tiempo necesario para que el 50% del metanol se convirtiera en ácido acético fué de 4,7 horas. El presente experimento al igual que los demás ejemplos, se realizó a velocidad lenta. Por consiguiente el empleo de catalizadores de cobalto da por resultado una producción sustancial de diversos subproductos indeseables que comprenden etanol, acetaldehido y ácido carboxílico inmediato superior en número de átomos de carbono, v. g., ácido propiónico. Otra distinción de los catalizadores de rutenio sobre los catalizadores de cobalto es la eliminación de subproductos gaseosos indeseables, incluyendo el dióxido de carbono y metano que se obtienen como resultado de la reacción de cambio de agua-gas catalizada por cobalto. Además, también se forman cantidades notables de subproduc-



- to indeseable, éter dimetílico, en presencia de un sistema catalizador de cobalto, según se ha indicado en los Ejemplos 3 y 4 anteriores. Este compuesto de éter alcanza una presión parcial muy elevada en las condiciones de reacción empleadas y necesita el empleo de una presión total elevada en el sistema de reacción para mantener la presión parcial necesaria de monóxido de carbono para que reacciones formando ácidos carboxílicos, v.g., 140,61 kgs/cm² relativos de presión total para 52,73 kgs/cm² relativos de presión parcial del monóxido de carbono a una temperatura de reacción de 175°C.

- Otra distinción más de los catalizadores de rutenio comparados con los catalizadores de cobalto es el hecho de que se pueden emplear presiones parciales de monóxido de carbono inferiores sin que tenga lugar el desprendimiento de metal. Así, el desprendimiento de metal de cobalto ocurre en el ejemplo 4 a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de 147,6 kgs/cm² con un aumento de desprendimiento metálico a menores presiones. Por el contrario los catalizadores de rutenio como en el ejemplo 26 no desprenden metal aún a una presión parcial relativa de monóxido de carbono de 21,09 kgs/cm².

25. Ejemplo 27

- Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 0,0037 g de un compuesto de osmio que tenía la fórmula $OsBr_3(CO)P(C_6H_5)_3$, 0,067 g de una sustancia acelaratriz consistente en ioduro de metilo, CH_3I ,



0,484 g de benceno como disolvente y 0,158 g de metanol como carga de alimentación.

5. El reactor se presionizó con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total de 21,09 kgs/cm² relativos a 25°C, correspondiente a una presión parcial de monóxido de carbono de aproximadamente 28,12 kgs/cm². La reacción se llevó a cabo a un volumen constante por espacio de 30 horas para obtener una solución que contenía la distribución que sigue de productos excluyendo el disolvente:
10. 39,5 % en peso de acetato de metilo
2,3 % en peso de ácido acético
7,9 % en peso de ioduro de metilo
50,3 % en peso de metanol sin reaccionar

15. Ejemplo 28

- Este ejemplo demuestra que la reacción puede llevarse a cabo en presencia de hidrógeno sin formación de productos indeseables como son el acetaldehído, etanol y sin descomposición de catalizador.
20. Este ejemplo es similar al ejemplo 12 a excepción de que la reacción se lleva a cabo en una atmósfera del 62 % en volumen de monóxido de carbono y 38 % en volumen de hidrógeno correspondiente a una mezcla de gas sintético a una presión total de 140,6 kgs/cm²
25. (77,33 kgs/cm² relativos de presión parcial del monóxido de carbono). La selectividad a la formación del producto de ácido acético es superior al 95 % con una conversión de metanol virtualmente del 100%. Mediante cromatografía de gas no se detectan cantidades sensibles de materiales reducidos u otros sub-
- 30.



5. productos tales como aldehidos, éter dimetílico, etanol, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, metano, dióxido de carbono, etc., distinguiéndose así de los catalizadores de cobalto que producen dichos subproductos como resultado de la hidrogenación catalizada por cobalto. El tiempo necesario para que se convirtiera el 50% del metanol en ácido acético fué de 115 minutos.

10. Se obtuvo un resultado similar con otra mezcla de gas sintético v.g., un 65% en volumen de hidrógeno, 33% en volumen de monóxido de carbono, como el que se obtiene de una planta industrial. Las diversas impurezas, v.g., nitrógeno, gases nobles, hidrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos parafínicos de 1 a 4 átomos de carbono, que se hallan presentes en dichas mezclas de gas de alimentación no afectan perjudicialmente la presente reacción.

Ejemplo 29

20. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,17 gramos de compuesto de iridio que tenía la fórmula $[(C_6H_5)_3P]_2IrCOCl$, 1,23 g de trifenilfosfina adicional como grupo coordinador, 28,8 g de sustancia aceleratriz consistente en yoduro de metilo, 196,9 g de ácido acético como disolvente y 79 g de carga de alimentación de metanol. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total de 35,15 kgs/cm² (unos 21,09 kgs/cm² de presión parcial de monóxido de carbono) a la temperatura de reacción de 175°C. La reacción se llevó a ca-



bo a presión constante para obtener una solución que contenía la distribución que sigue de componentes, determinada mediante cromatografía de gas.

88,5 % en peso de ácido acético

5. 4,2 % de ioduro de metilo

7,3 % (catalizador, etc)

No se detectó metanol ni acetato de metilo. La selectividad a la formación del producto ácido carboxílico fué superior al 95% con una conversión de virtualmente el 100% de metanol. No se detectaron subproductos indeseables tales como aldehidos, éster dimetílico, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, metano, dióxido de carbono, etc., en la cromatografía de gas. El tiempo necesario para que se convirtiera el 50% del metanol en ácido acético fué de 200 minutos.

Este ejemplo demuestra que el uso de una presión parcial del monóxido de carbono de tan solo 21,09 kgs/cm² relativos da resultados similares al empleo de una presión parcial mayor del monóxido de carbono. Los resultados demuestran que el empleo de presiones más elevadas (v.g., 351 a 1.054 kgs/cm² relativos) que se precisan con catalizadores de cobalto no son necesarias cuando se emplean los catalizadores de iridio del presente invento.

La relación molar de alcohol a éster en la carga de alimentación en el ejemplo presente es de aproximadamente 0,001 (que corresponde a una carga de acetato de metilo prácticamente pura) en presencia de ácido acético como disolvente. El disolven



te de ácido acético y metanol esterifican rápidamente. Según el criterio expuesto anteriormente, la relación de alcohol a éster es el factor regulador de la distribución del producto. Por consiguiente el producto de esta reacción es ácido acético de una forma virtualmente completa.

Ejemplo 30

Este ejemplo demuestra el efecto que produce la velocidad de reacción en función a la concentración de la sustancia aceleradora que contiene iodo. Este ejemplo es similar al Ejemplo 5 a excepción de que solamente se añaden 28,8 g de ioduro de metilo como sustancia aceleradora. La selectividad a la formación de producto de ácido carboxílico es superior al 95 % con una conversión de metanol de virtualmente el 100%. No se detectaron por medio de cromatografía de gas cantidades sensibles de subproductos tales como aldehidos, dimetilo, etac. El tiempo necesario para que un 50% del metanol se convirtiera en ácido acético fué de 245 minutos comparados con los 113 minutos del ejemplo 5 en el que se utilizaba doble cantidad de sustancia aceleratriz.

La relación de alcohol a éster en la carga de alimentación es en este ejemplo de aproximadamente 10.000 (que corresponde a una carga de metanol esencialmente pura) aún en presencia de benceno como disolvente inerte. Asimismo el nivel de conversión de la carga de metanol es superior al 90%. Según el criterio expuesto anteriormente el producto de esta reacción es de una forma virtualmente completa áci-



do acético.

Ejemplo 31

- Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,32 g de un
5. Compuesto de iridio que tenía la fórmula $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{7/2}$, 28,8 g de una sustancia aceleratriz consistente en yoduro de metilo, CH_3I , 196,9 g de ácido acético como disolvente y 79 g de metanol como carga de alimentación.
10. Se presionó el reactor con monóxido de carbono a una presión total de $70,30 \text{ kgs/cm}^2$ relativos, correspondiente a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de aproximadamente $56,24 \text{ kgs/cm}^2$, a la temperatura de reacción de 175°C .
15. La reacción se llevó a cabo a presión constante para obtener una solución que contenía la distribución de productos que sigue:
- 85,4 % en peso de ácido acético
4,7 % en peso de yoduro de metilo
10,9 % en peso (catalizador, etc.)
20. La selectividad a la formación del producto ácido carboxílico deseado fué superior al 95% con una conversión de virtualmente el 100% de metanol. No se formaron cantidades sensibles de subproductos
25. tales como aldehidos, éter dimetílico, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, metano o dióxido de carbono. El tiempo necesario para que el 50% del metanol se convirtiera en ácido acético fué de 216 minutos.
30. Este ejemplo demuestra el efecto que pro-



duce la trifenilarsina como grupo coordinador.

Ejemplo 32

5. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,17 g de un compuesto de iridio que tenía la fórmula $[(C_6H_5)_3P]_2Ir(CO)Cl$, 57,6 g de una sustancia aceleratriz consistente en yoduro de metilo, CH_3I , 196,9 g de ácido acético como disolvente y 79 g de metanol como carga de alimentación.
10. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono a una presión total de $28,12 \text{ kgs/cm}^2$ relativos, correspondiente a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de aproximadamente $9,13 \text{ kgs/cm}^2$ a la temperatura de reacción de $200^\circ C$.
15. La reacción se llevó a cabo a presión constante para obtener una solución que contenía la distribución de productos que sigue:
- 87,9 % en peso de ácido acético
 - 7,9 % en peso de yoduro de metilo
 - 4,2 % en peso (catalizador, etc.)
20. La selectividad a la formación del producto ácido carboxílico deseado fué superior al 95% con una conversión de metanol de virtualmente el 100%. No se formaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehidos, éter dimetílico, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, metano, o dióxido de carbono. El tiempo necesario para que el 50% del metanol se convirtiera en ácido acético fué de 52 minutos.
- 25.
30. El presente ejemplo de trabajo demuestra



que se obtiene una gran reactividad aún a bajas presiones de monóxido de carbono, aún llegando a una presión parcial de tan solo $0,07 \text{ kgs/cm}^2$.

Ejemplo 33

5. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,17 g de un compuesto de iridio que tenía la fórmula $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}/\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, 28,8 g de sustancia aceleratriz consistente en yoduro de metilo, CH_3I , 178,5 g de ácido acético como disolvente y 79 g de metanol como carga de alimentación y 18 g de agua.
10. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total relativa de $70,30 \text{ kgs/cm}^2$, correspondiente a una presión parcial relativa de monóxido de carbono de aproximadamente $56,24 \text{ kgs/cm}^2$ a la temperatura de reacción de 175°C . La reacción se llevó a cabo a presión constante para obtener una solución que contenía la distribución que sigue de productos:
20. 90,1 % en peso de ácido acético
3,4 % en peso de yoduro de metilo
7,5 % en peso (catalizador, etc.)
25. La selectividad a la formación del producto ácido carboxílico deseado fué superior al 95% con una conversión virtualmente del 100% de metanol. No se formaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehidos, éter dimetílico, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, o dióxido de carbono. El tiempo necesario para que el 50% de metanol se convirtiera en ácido acético fué de 153
- 30.



minutos.

Este ejemplo demuestra el efecto beneficioso que produce el añadir agua al medio de reacción, respecto a la velocidad de la reacción.

5. Ejemplo 34

Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 0,554 g de un compuesto de iridio que tenía la fórmula IrCl_3 , 51 g de una sustancia aceleratriz que consistía en ácido iodhídrico acuoso al 57 %, 150 g de benceno como disolvente y 100 g de fenol como carga de alimentación.

Se presionizó el reactor con monóxido de carbono a una presión total relativa de 35,15 kgs/cm² correspondiente a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de aproximadamente 29,87 kgs/cm² a la temperatura de reacción de 195°C. La reacción se llevó a cabo a presión constante para obtener una solución que contenía la distribución de productos que sigue: 34,1 % en peso de ácido benzoico; 65,9% en peso (catalizador, etc.). Este ejemplo demuestra la capacidad del sistema catalizador para carbonilar alcoholes aromáticos.

Ejemplo 35

25. Este ejemplo demuestra que los compuestos de iridio (0), junto con los compuestos de iridio (I) e iridio (III) arriba descritos, pueden cargarse como catalizadores para la carbonilación de alcoholes y derivados del alcohol.

30. Se cargó un reactor de elaboración discontinua



tinua con los ingredientes que siguen: 0,414 g de un compuesto de iridio (0) que tenía la fórmula $\text{Ir}(\text{CO})_{12}$, 28,8 g de una sustancia aceleratriz consistente en yoduro de metilo, CH_3I , 196,9 g de ácido acético como disolvente y 79 g de metanol como carga de alimentación.

Se presionizó el reactor con monóxido de carbono a una presión total relativa de 70,30 kgs/cm^2 , correspondiente a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de 56,24 kgs/cm^2 a la temperatura de reacción de 175°C. La reacción se llevó a cabo a presión constante para obtener una solución que contenía la distribución de productos que sigue:

87,5 % en peso de ácido acético
4,1 % en peso de yoduro de metilo
8,4 % en peso (catalizador, etc.)

La selectividad a la formación del producto ácido acético deseado fué superior al 95% con una conversión prácticamente del 100% de metanol. No se formaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehidos, éter dimetílico, ácidos carbónicos de punto superior de ebullición, metano o dióxido de carbono. El tiempo necesario para que el 50% del metanol se convirtiera en ácido acético fué de 95 minutos.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones



- de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con fechas y números siguientes:
5. abril de 1967, Ser.No. 628.577; 5 de abril de 1967, Ser.No. 628.578; 5 de abril de 1967, Ser.No. 628.591 y 30 de enero de 1968, Ser.No. 701.638, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE CARBONILACION PARA LA PRODUCCION DE ACIDOS CARBOXILICOS Y SUS ESTERES"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 18.- Procedimiento de carbonilación para la producción de ácidos carboxílicos y sus ésteres, a partir de reactivos elegidos del grupo consistente en compuestos alquilos que tienen n átomos de carbono, en los que n es un número de 1 a 20 átomos de
15. carbono, y compuestos arilos que tienen n átomos de carbono, en los que n es un número entero del 6 al
20. 20, eligiéndose además dichos reactivos del grupo consistente en alcoholes, haluros, ésteres y éteres, para obtener una mezcla compuesta por el ácido orgánico que tiene $n+1$ átomos de carbono, teniendo el
25. éster del alcohol n átomos de carbono con el citado ácido, y mezcla de los mismos, caracterizado porque el citado reactivo se pone en contacto con monóxido de carbono, en presencia de un componente de metal
30. noble elegido del grupo consistente en componentes



de iridio, platino, paladio, osmio y rutenio y una sustancia aceleratriz elegida del grupo consistente en bromo, iodo y compuestos de dichos halógenos y a una temperatura de por lo menos 50°C.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de una solución que contiene componente del metal noble.

10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque dicha solución contiene también agua.

15. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque dicha solución contiene un disolvente inerte con un punto de ebullición de 25°C por lo menos, en condiciones normales de presión y temperatura, superior al de los ácidos y ésteres.

20. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque la presión parcial del monóxido de carbono es del orden de 0,07 a 1.054,6 kgs/cm² relativos.

25. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque la presión parcial del monóxido de carbono es del orden de 0,35 a 211 kgs/cm² relativos.

 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque la presión parcial del monóxido de carbono es del orden de 0,70 a 70,30 kgs/cm² relativos.

30. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación



- ción 1ª, caracterizado porque para la obtención de al menos un compuesto elegido del grupo consistente en ácido acético y acetato de metilo, se pone en contacto una carga de alimentación de, por lo menos,
5. un miembro del grupo consistente en metanol, acetato de metilo, éter dimetílico y ioduro de metilo, preferentemente metanol, con monóxido de carbono, en presencia de una solución que contiene un compuesto de metal noble con preferentemente agua y ácido acético y una sustancia aceleratriz elegida
10. del grupo consistente en bromo, iodo, y compuestos de dicho halógeno, a una temperatura de 50°C a 300°C.

- 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador soportado que comprende el componente de metal noble sobre un soporte o vehículo.
- 15.

- 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 9ª, caracterizado porque se ponen en contacto los reactivos en forma de vapor a una temperatura del orden de 50°C a 500°C.
- 20.

- 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque para la obtención, en fase vapor, de un compuesto por lo menos elegido del grupo consistente en ácido acético y acetato de metilo, se pone en contacto una carga de alimentación gaseosa de por lo menos un miembro del grupo consistente en metanol, acetato de metilo, éter dimetílico y ioduro de metilo, preferentemente metanol, agua y acetato de metilo, con monóxido de carbono, en pre
- 25.
- 30.



sencia de un catalizador soportado que comprende el componente de metal noble sobre un soporte o vehículo, llevándose a cabo la reacción en presencia de una sustancia aceleratriz elegida del grupo consistente en bromo, iodo, y compuestos de dichos halógenos, a una temperatura del orden de 50°C a 500°C.

5. 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 9ª - 11ª, caracterizado porque se pone en contacto la carga de alimentación de reactivo gaseoso en presencia de un catalizador soportado que comprende esencialmente el óxido de metal noble sobre un soporte o vehículo.

10. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 9ª - 12ª, caracterizado porque la presión parcial del monóxido de carbono es del orden de 0,007 a 1,054,6 kgs/cm² absolutos.

15. 14ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 9ª - 12ª, caracterizado porque la presión parcial de monóxido de carbono es del orden de 0,35 a 211 kgs/cm² absolutos.

20. 15ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 9ª - 12ª, caracterizado porque la presión parcial del monóxido de carbono es del orden de 0,70 a 49,21 kgs/cm² absolutos.

25. 16ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 9ª - 12ª, caracterizado porque el iniciador o precursor del componente de metal noble se elige del grupo consistente en compuestos de metal noble, complejos de metal noble y metal noble elemental.

30.



17^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9^a - 12^a, caracterizado porque como citado soporte se emplea carbón.

5. 18^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque dicha sustancia aceleratriz se elige del grupo consistente en iodo y compuestos del iodo.

10. 19^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a - 17^a, caracterizado porque como sustancia aceleratriz se emplea un ioduro de alquilo en el que el radical alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

15. 20^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la producción de una gran proporción de ácido con relación a éster, la reacción se lleva a cabo con una proporción de alcohol a éster de 0,001 a 2,0.

20. 21^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a - 19^a, caracterizado porque para la producción de una gran proporción de éster con relación al ácido, la reacción se lleva a cabo con una proporción de alcohol con relación al éster de 10 a 10.000.

25. 22^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a - 19^a, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo con una proporción de alcohol con relación al éster del orden de 0,001 a 10.000.

30. 23^a.- Procedimiento según cualquiera de



las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el monóxido de carbono se suministra en forma de mezcla de gas que contiene de 1 a 99,9 moles % de monóxido de carbono, eligiéndose el resto de dicha mezcla de gas del grupo consistente en nitrógeno, gases nobles, hidrógeno, dióxido de carbono, agua e hidrocarburos parafínicos que tengan de 1 a 4 átomos de carbono.

5. 24ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª - 15ª caracterizado porque como componente de metal noble se emplea un haluro de metal noble.

10. 25ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª - 15ª, caracterizado porque como componente de metal noble se emplea un haluro de carbonilo de metal noble.

15. 26ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª - 15ª, caracterizado porque como componente de metal noble se emplea un cloruro de metal noble.

20. 27ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª - 15ª caracterizado porque como componente de metal noble se emplea un complejo de arilfosfina del metal noble.

25. 28ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª - 15ª, caracterizado porque el componente de metal noble contiene monóxido de carbono y al menos un grupo halógeno coordinador elegido del grupo consistente en cloro, bromo y yodo y al menos dos grupos coordinadores elegidos del

30.



grupo consistente en derivados de fósforo, arsénico y antimonio que tengan radicales arilo de 6 a 18 átomos de carbono.

5. 29ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el componente de metal noble contiene al menos un grupo halógeno de coordinación elegido del grupo consistente en cloro bromo y yodo, y al menos dos grupos coordinadores elegidos del grupo consistente en derivados del fósforo, arsénico y antimonio con radicales alquilos de 1 a 18 átomos de carbono.

15. 30ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado componente de metal noble contiene al menos dos grupos coordinadores elegidos del grupo consistente en cloro, bromo y yodo; radicales alquilos de 1 a 18 átomos de carbono y radicales arilos de 6 a 18 átomos de carbono y por lo menos un grupo coordinador elegido del grupo consistente en derivados del fósforo, arsénico, y antimonio con radicales elegidos del grupo consistente en radicales alquilos de 1 a 18 átomos de carbono y radicales arilos de 6 a 18 átomos de carbono.

25. 31ª .- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el componente de metal noble se elige del grupo consistente en un haluro de iridio, haluro carbonilo de iridio o un complejo de arilfosfina de iridio.

30. 32ª.- Procedimiento según la reivindicación 31ª, caracterizado porque como componente de



16 MAYO 1969

metal noble se emplea trifloruro de iridio.

5. 33ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como componente de metal noble se emplea di-iodobis(tributilfosfina) paladio (II).

10. 34ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como componente de metal noble se emplea iodometanobis(trietilfosfina) platino.

15. 35ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el componente de metal noble se elige del grupo consistente en un haluro de rutenio, haluro de ruteniocarbonilo o un complejo de arilfosfina de rutenio.

20. 36ª. Procedimiento según la reivindicación 35ª, caracterizado porque como componente de metal noble se emplea tricloruro de rutenio.

25. 37ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como componente de metal noble se emplea $OsBr_3(CO)P(C_6H_5)_3$.

38ª.- Procedimiento de carbonilación para la producción de ácidos carboxílicos y sus ésteres; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 88 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 MAYO 1969

MONSIEUR COMPANY

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

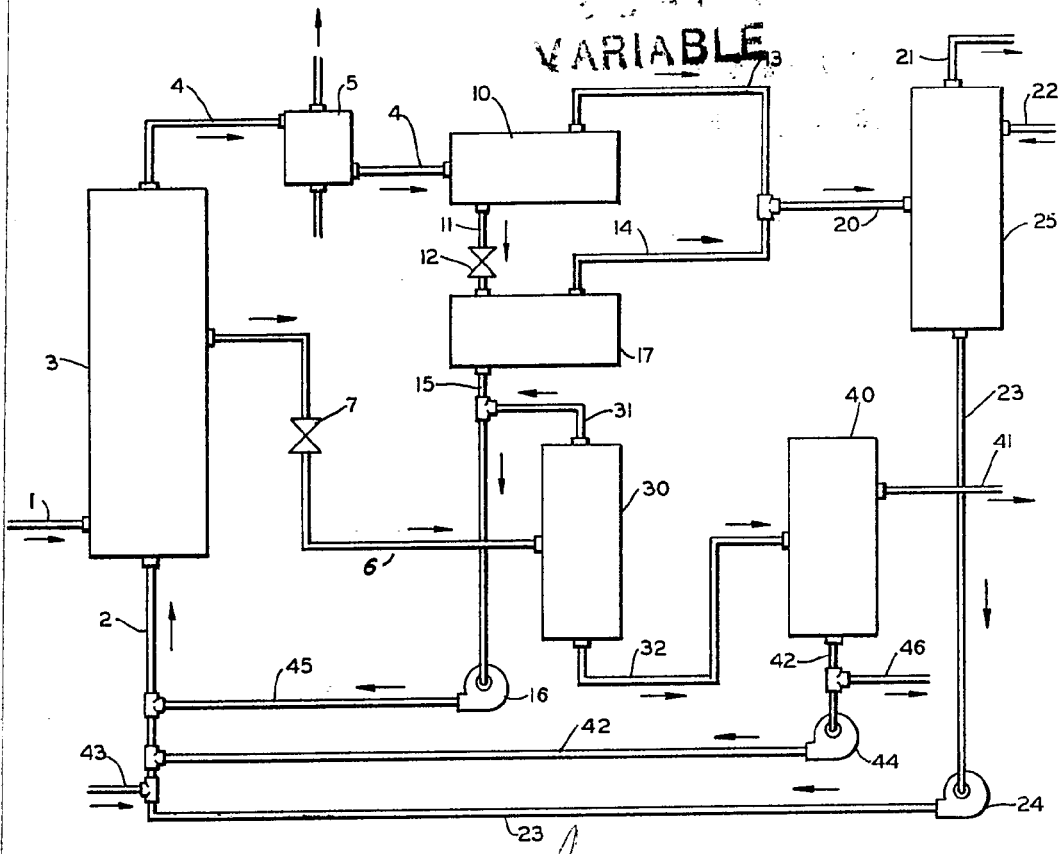
Firmado: F. Hernández Ruiz



16 MAYO 1969

Fig. 1

DATA VARIABLE



[Handwritten signature]

Madrid 16 MAYO 1969

A GOMEZ-AREBO Y MUÑOZ
D. B. Firmado: F. Hernández Ruiz

16 JUN 1969

ESCALA VARIABLE

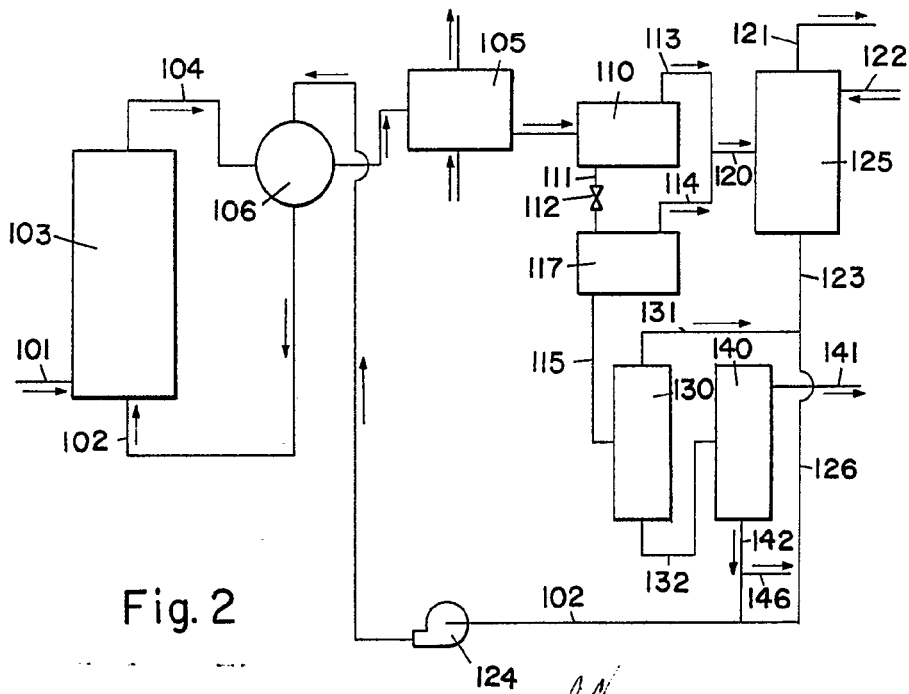


Fig. 2

[Handwritten signature]

A. GOMEZ A. HERNANDEZ Y MUÑOZ
Ingeniero E. Hernández Pita