

352431

PATENTE DE INVENCION

File No. 38565 - RE -3329/CR -  
1/3/4.

*Memoria Descriptiva*

sobre:

" Procedimiento de carbonilación para la producción de ácidos carboxílicos 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 procedimiento para la transformación de reactivos elegidos del grupo consistente en compuestos alquilos que tienen n átomos de carbono, en los que n es un número entero de 1 a 20 átomos de carbono y compuestos arilos que tienen



n átomos de carbono, en los que n es un número entero del 6 al 20, eligiéndose los citados reactivos además del grupo consistente en alcoholes, haluros, ésteres y éteres, para obtener una mezcla compuesta del ácido orgánico con n+1 átomos de carbono, teniendo el éster del alcohol n átomos de carbono con el citado ácido, y mezclas de los mismos, cuyo procedimiento comprende el poner en contacto dicho reactivo con monóxido de carbono en presencia de un componente de rodio y una sustancia aceleratriz elegida del grupo consistente en bromo, iodo y compuestos de dichos halógenos y a temperaturas de 50°C por lo menos.

El invento se refiere también a nuevas composiciones de materia, un catalizador que comprende la combinación de un componente de rodio y una sustancia aceleratriz elegida del grupo consistente en bromo, iodo y compuestos de estos halógenos y un procedimiento para fabricar dicho catalizador.

Este invento se refiere también a un procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos y ésteres por medio de la reacción de alcoholes y monóxido de carbono en presencia de composiciones catalizadoras que comprenden esencialmente compuestos de rodio y complejos, para producir ácidos carboxílicos y ésteres de una forma selectiva y eficaz.

Los procedimientos de carbonilación para la preparación de ácidos carboxílicos a partir de alcoholes son bien conocidos en la profesión y se han encaminado especialmente a la producción de ácido acético mediante la carbonilación de metanol. Las técnicas



- anteriores a este invento enseñan el uso 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 vapor como en reacciones en fase líquida. Se ha informado que los catalizadores tales como el ácido fosfórico, fosfatos, carbón activo, sales de metales pasados como son los cloruros de cinc y cuproso, silicatos de varios metales y trifluoruro de boro en varios estados de hidratación sirven para la producción de ácido acético por reacción de alcohol metílico y monóxido de carbono a temperaturas elevadas y altas presiones del orden de  $400^{\circ}\text{C}$  y  $703\text{ kgs/cm}^2$  relativos, respectivamente. Nos obstante, aun en condiciones tan severas las producciones de ácido han sido sensiblemente deficientes y, por consiguiente, antieconómicas. En lo publicado hasta el momento se ha indicado el uso de condiciones algo menos severas de temperatura y/o presión empleando composiciones catalizadores específicas, v.g.,  $330^{\circ}\text{C}$ - $340^{\circ}\text{C}$  y  $158,2\text{ kgs/cm}^2$  empleando fosfato de cobre con contenido de ácido fosfórico líquido;  $300^{\circ}\text{C}$ - $500^{\circ}\text{C}$  y  $140,6$ - $281,2\text{ kgs/cm}^2$  relativos empleando carbón vegetal activo impregnado con ácido fosfórico; y  $260^{\circ}\text{C}$ - $360^{\circ}\text{C}$  y  $196,8$ - $1.054,6\text{ kgs/cm}^2$  relativos empleando carbonillos de metales como son el hierro, cobalto y níquel, junto con sus haluros o halógenos libres en la fase líquida. Aun empleando estas composiciones catalizadoras específicas en las condiciones menos severas, se obtiene producciones del ácido carboxílico deseado más pobres y velocidades de reacción sensiblemente menores
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



que las conseguidas con el procedimiento de este invento.

Algunas de las desventajas presentes en los procesos de carbonilación descritos en técnicas anteriores son la inestabilidad del catalizador, carencia de selectividad al producto y bajos niveles de reactividad del catalizador. Una desventaja particular de los procesos de carbonilación de las técnicas anteriores es su dependencia de tener que utilizar catalizadores compuestos por carbonilos de metales o ciertos carbonilos metálicos modificados que comprenden dicobalto octacarbonilo, hierro carbonilo y níquel carbonilo, todos los cuales exigen el empleo de presiones parciales elevadas de monóxido de carbono para permanecer estables a las temperaturas de reacción necesariamente elevadas empleadas. Por ejemplo, el dicobalto octacarbonilo exige presiones parciales de monóxido de carbono del orden de 211 a 703 kgs/cm<sup>2</sup> relativos en condiciones normales de carbonilación de 175°C a 300°C.

Otra desventaja más de los procesos de carbonilación descritos por la técnica anterior al invento es su nivel relativamente bajo de actividad. Este bajo nivel de actividad exige mayores concentraciones de catalizador, tiempos más largos de reacción y temperaturas más elevadas para obtener velocidades y conversiones sustanciales de reacción. Por consiguiente se necesita emplear equipo de elaboración de mayor tamaño y más costoso.

Otra desventaja de los procesos de carbonilación empleados hasta ahora es su incapacidad para mantener una selectividad elevada al ácido carboxílico deseado a las temperaturas necesarias para altos niveles de conversión



y elevadas velocidades de reacción. A estas temperaturas más elevadas se forman subproductos indeseables que comprenden sensibles cantidades de éteres, aldehidos, ácidos carboxílicos superiores, dióxido de carbono, metano y agua, produciéndose de esta forma pérdidas sustanciales de producción y precisando de una purificación adicional del producto y reciclo en el proceso de elaboración.

Otra desventaja de los procesos de carbonilación descritos por técnicas anteriores es su dependencia de sistemas de catalizador que exigen el empleo de cargas de alimentación de monóxido de carbono virtualmente puro desde un punto de vista químico para mantener una selectividad y producción elevadas del producto ácido carboxílico deseado. Por ejemplo, ciertos catalizadores que contienen cobalto descritos con anterioridad a este invento, cuando se emplean con corrientes de alimentación de monóxido de carbono que contienen impurezas tales como hidrógeno, dan por resultado la producción de una pluralidad de subproductos indeseables que comprenden metano, dióxido de carbono, aldehidos, alcoholes del mismo número de átomos de carbono que el ácido carboxílico deseado y ácidos carboxílicos de mayor número de átomos de carbono que el deseado. Por consiguiente, ocurren pérdidas sensibles de selectividad y rendimiento al ácido carboxílico deseado. Los catalizadores de técnicas anteriores producen la formación de subproductos gaseosos perjudiciales tales como el dióxido de carbono y metano así como éter dimetilico en el sistema del reactor, disminuyendo así la presión parcial del monóxido de carbono y produciendo finalmente una disminución en la velocidad de reacción de



carbonilación deseada. Con frecuencia se necesitan operaciones adicionales de elaboración para eliminar dichos subproductos indeseables, precisándose del uso de equipo más costoso y de mayor tamaño.

5. Una modalidad del presente invento que emplea un catalizador sólido que comprende componente de rodio vence las citadas dificultades proporcionando un sistema para la separación continua de productos de la fase catalítica sólida. Estas ventajas son aún más importantes
10. cuando se utiliza un catalizador que comprende un compuesto de metal de alto precio, cuando su utilización a escala industrial exige un mínimo absoluto de pérdidas de catalizador.
15. Otro de los objetos del invento es proporcionar una composición de catalizador de carbonilación más reactivo y más selectivo para la producción de ácidos carboxílicos.
20. Otro objeto del presente invento es proporcionar una composición catalizadora de carbonilación que de por resultado la producción de un mayor rendimiento del ácido carboxílico deseado sin una sensible formación de éteres, aldehidos, ácidos carboxílicos superiores, dióxido de carbono, metano y otros subproductos indeseables.
25. Otro objeto más del invento es proporcionar un proceso de carbonilación perfeccionado que permita la producción eficaz y selectiva de ácidos carboxílicos o sus ésteres por medio de la reacción de alcoholes y derivados de alcoholes con monóxido de carbono en presencia de un catalizador perfeccionado y más estable, permitiendo con
30. ello el empleo de menor concentración de catalizador, me-



nor temperatura, menor presión y un tiempo de contacto más corto de lo que ha sido posible hasta ahora, facilitando además el aislamiento del producto, recuperación del catalizador y reciclo sin una descomposición y pérdida sensibles de catalizador.

5.

Otro de los objetos del presente invento es proporcionar nuevos catalizadores heterogéneos que comprenden la combinación de un vehículo o soporte inertes que llevan en dispersión sobre los mismos un componente de rodio.

10.

Según el presente invento, los alcoholes que tienen  $n$  átomos de carbono se convierten de una forma selectiva en una mezcla compuesta por un ácido de  $n + 1$  átomos de carbono y el éster de dicho alcohol con dicho ácido, haciendo reaccionar el alcohol o un derivado del alcohol en fase líquida con monóxido de carbono a temperaturas del orden de  $50^{\circ}\text{C}$  a  $300^{\circ}\text{C}$  y a presiones parciales relativas de monóxido de carbono de 0,07 a 1.054,6 kgs/cm<sup>2</sup> relativos, preferentemente de 0,35 a 211 kgs/cm<sup>2</sup> relativos y, mejor aún, de 0,70 a 70,30 kgs/cm<sup>2</sup> relativos, aun cuando se puede emplear una presión mayor, en presencia de un sistema

15.

de catalizador compuesto por una parte activa como, por ejemplo, un componente que contenga rodio y una parte aceleratriz como, por ejemplo, un halógeno y/o compuestos de halógeno, preferiblemente bromo o iodo. El presente procedimiento en fase líquida es particularmente ventajoso a presiones inferiores, aunque también se pueden emplear las presiones superiores.

20.

25.

30.

Según el presente invento, los alcoholes que tienen  $n$  átomos de carbono ( $n$  es 1 a 20) se convierten en una mezcla compuesta por un ácido que tiene  $n + 1$  átomos de car



- bono y el éster de dicho alcohol con dicho ácido, haciendo reaccionar el alcohol o derivado del alcohol en fase de vapor con monóxido de carbono a temperaturas del orden de 50°C a 500°C y a presiones parciales de monóxido de carbono de 0,007 kgs/cm<sup>2</sup> absolutos a 1.054,6 kgs/cm<sup>2</sup> absolutos, preferiblemente de 0,35 a 211 kgs/cm<sup>2</sup> absolutos y mejor aún de 0,7 a 49,2 kgs/cm<sup>2</sup> absolutos, aunque se pueden emplear mayores presiones, en presencia de un sistema catalizador compuesto esencialmente por un componente de rodio y una sustancia aceleratriz de haluro, encontrándose el rodio sustentado sobre un soporte. El soporte o sustrato que se emplea en el presente catalizador consiste en un sólido poroso de tal tamaño que se pueda emplear en reactores de lecho fijo o fluidificado, v.g., de 16 mallas/mm a 12,5 mm de tamaño de partícula. El grado o escala de variación del volumen de poro con relación al peso del sólido es de 0,03 a 2,5 cm<sup>3</sup>/gramo de la fase porosa, siendo la escala preferida la comprendida entre 0,05 a 1,5 cm<sup>3</sup>/gramo.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los materiales vehículos o soportes se hallan ejemplificados por los siguientes, pero no quedan limitados a los mismos: piedra pomez, alumina, sílice, sílice-alumina, catalizador de cracking de sílice-alumina desactivado o envejecido, magnesia, tierra de diatomeas (trípoli), bauxita, titania, zirconia, arcillas, tanto naturales como tratadas con ácido como son los Super-Filtrols, arcilla de atapulgita, cal, silicato de magnesio, carburo de silicio, carbones activos y desactivos, zeolitas así como tamices moleculares zeolíticos, espumas sólidas, como son los nidos de abeja o paneles de cerámica y polímeros orgánicos porosos. Los soportes citados se emplean en partículas regulares e irregula-
- 20.
- 25.
- 30.

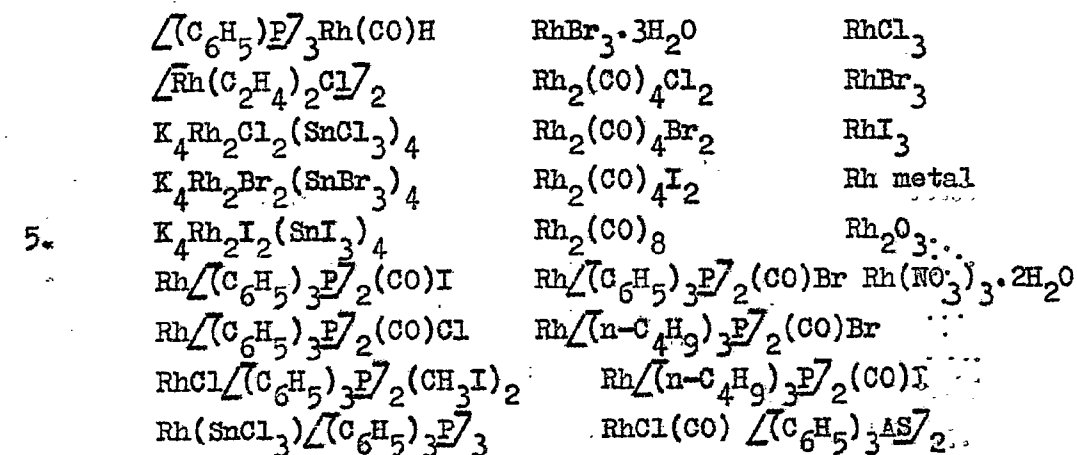


res y tubos capilares y elementos de interseparación tales como cuerpos, cuerpos extruidos, varillas de cerámica, bo-  
las, piezas rotas, baldosas y otros dispuestos dentro del reactor.

5. Según se ha indicado anteriormente, para los fi-  
nes del presente invento, el catalizador cargado es un com-  
ponente de rodio que puede ser metal de rodio ó un compues-  
to que contenga rodio y otras partes, si así se desea. El  
catalizador comprende esencialmente un componente de rodio,  
10. como componente activo, que puede ser metal de rodio,  $RhCl_3$ ,  
 $RhBr_3$ ,  $Rh_2(CO)_4I_2$ ,  $Rh_2(CO)_4Cl_2$ ,  $Rh[(C_6H_5)_3P]_2(CO)Cl$ , y  
 $Rh[(C_6H_5)_3P]_2(CO)Cl(CH_3I)$ , etc.; no obstante, el cataliza-  
dor puede estar compuesto por dos componentes distintos, a  
15. saber: la parte catalizadora activa, v.g., el citado compo-  
nente de rodio y una parte de haluro como segundo componen-  
te que puede ser o no catalíticamente activa, pero que ayu-  
da a la reacción de diversos modos, como puede ser facili-  
tando la disociación del enlace de carbono-oxígeno en el  
alcohol o haciendo que las especies del rodio sean menos  
20. volátiles que la forma sin modificar de carbonilo de rodio.

La parte catalítica activa o primer componente es  
un espécimen de rodio que puede ser metal de rodio, sales  
de rodio simples, compuestos de organorodio, y compuestos  
de coordinación de rodio, de los que se pueden tomar ejem-  
25. plos específicos de la lista parcial siguiente de compues-  
tos apropiados:

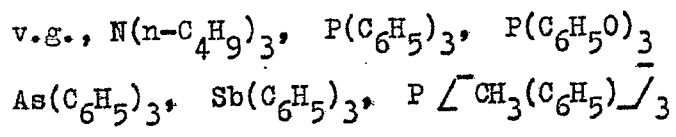
30.  $RhBr[(C_6H_5)_3P]_3$   $[(n-C_4H_9)_4N][Rh(CO)_2X_2]$  donde  $X=Cl^-, Br^-, I^-$   
 $RhI[(C_6H_5)_3P]_3$   $[(n-C_4H_9)_4AS]_2[Rh_2(CO)_2Y_4]$  donde  $Y=Br^-, I^-$   
 $RhCl[(C_6H_5)_3P]_3$   $[(n-C_4H_9)_4P][Rh(CO)I_4]$   
 $RhCl[(C_6H_5)_3P]_3H_2$   $RhCl_3 \cdot 3H_2O$   $RhI(CO)[(C_6H_5)_3Sb]_2$



10. No obstante, la parte catalítica activa o componente principal del sistema catalizador de este invento es preferentemente un compuesto de coordinación de rodio, monóxido de carbono y un haluro que puede ser cloruro, bromuro o yoduro, así como grupos de coordinación apropiados de amina, organo-fosfina, organo-arsina, y/o organo-estibina y, si así se desea, otros grupos coordinadores, v.g., haluro como es el cloruro, yoduro y bromuro y trihaloestannato como es el correspondiente cloruro, bromuro o yoduro, necesarios para satisfacer el número de coordinación y grado de oxidación del átomo metálico central, rodio, y formar así un compuesto de coordinación o complejo de rodio tal como  $Rh_2(CO)_4Br_2$ ,  $Rh\angle(fenil)_3P_2(CO)Cl$ , o  $\angle(fenil)_3P_3RhI_3$ , etc. Por el término compuesto de coordinación o complejo de coordinación empleados a lo largo de esta memoria descriptiva se entiende un
- 20.
25. compuesto o complejo formado por la combinación de una o más moléculas o átomos electrónicamente ricos capaces de existir independientemente con una o más moléculas o átomos electrónicamente pobres, cada uno de los cuales pueda tener existencia independiente. Son grupos coordinadores apropiados de
30. organo-nitrógeno, organo-fósforo, organo-arsénico y organo-



- antimonio que pueden comprender parte del compuesto de coordinación de rodio u otro catalizador de este invento, aquellos consistentes en compuestos de organo-nitrógeno, organo-fósforo, organo-arsénico y organo-antimonio terciario en los que los átomos de nitrógeno, arsénico, fósforo y antimonio son trivalentes y se refieren en esta memoria descriptiva como aminas, fosfinas, arsinas y estibinas, respectivamente. En el grupo de grupos coordinadores idóneos que contienen los átomos de trivalentes de 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 orgánico de nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio trivalente con la configuración electrónica citada es, por consiguiente, un grupo coordinador idóneo para el catalizador con contenido de rodio de este invento. 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 de coordinación preferibles de aminas, fosfina, arsina y estibina son aquellos que consisten en uno por lo menos, pero preferiblemente de uno a tres grupos arilos y/o ariloxi como partes orgánicas. Por ejemplo, los grupos coordinadores preferidos se hallan ilustrados por la fórmula estructuras y ejemplos que siguen:
30.  $MR_3$  donde  $M=N, P, As, Sb, Y$   
 $R = \text{fenil}(C_6H_5-), \text{fenoxi}(C_6H_5O-), \text{tolil } [CH_3(C_6H_5)-]$   
 $n\text{-butil}(n-C_4H_9-)$



- Un grupo preferente de grupos coordinadores asociado con el rodio y derivados orgánicos de fósforo, arsénico y antimonio tiene radicales alquilos 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 halla compuesto por un átomo de rodio que tiene como grupos coordinadores, monóxido de carbono y al 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 derivados de fósforo, arsénico, y antimonio que tengan radicales alquilos de 1 a 18 átomos de carbono o radicales arilos que tengan de 6 a 18 átomos de carbono.
- 5.
  - 10.
  - 15.

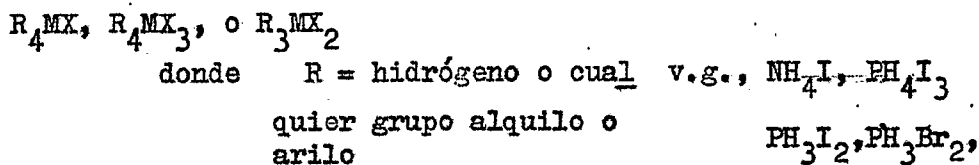
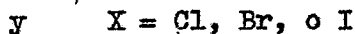
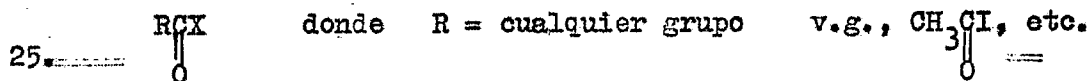
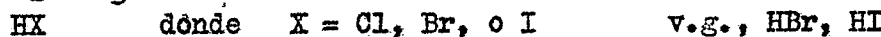
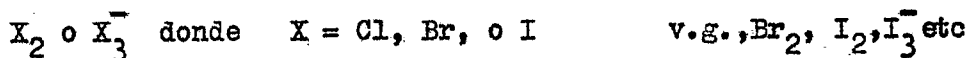
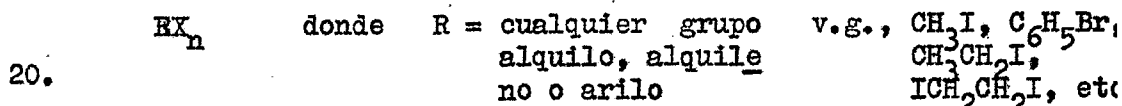
- Una ventaja particular de los compuestos de cloruro de fosfina de rodio carbonilo como es  $Rh(CO) \left[ P(C_6H_5)_3 \right]_2 Cl$ , cuando se emplea como primer componente del sistema catalizador de este invento, es su estabilidad nada común. Estos compuestos son estables a temperatura elevada aún en vacío. Ciertos sistemas catalizadores de carbonilación descritos por técnicas anteriores a este invento como es el cobalto carbonilo experimentan con frecuencia una descomposición sustancial en las condiciones necesarias para el aislamiento del producto recuperación del catalizador y reciclaje y, por lo tanto, no son apropiados para el procedimiento de este invento.
- 20.
  - 25.

- En la modalidad que emplea un catalizador sólido, es posible que una o más de las posiciones coordina
- 30.



doras del átomo central de rodio sea ocupada por un grupo enlazado a la superficie de la estructura de soporte como el carbón.

5. La parte aceleratriz o segundo componente del sistema catalizador consiste en un halógeno y/o compuesto de halógeno que puede ser haluro de hidrógeno, haluro de alquilo o arilo, haluro metálico, haluro de amonio fosfonio, arsonio, estibonio, etc., y puede ser igual o diferente a cualquier componente de halógeno ya presente en la parte catalítica activa o primer componente del sistema catalizador. Los compuestos de halógeno o haluro son idóneos para la parte aceleratriz del catalizador, pero son preferibles aquellos que contienen iodo y bromo. Por consiguiente, se pueden elegir sustancias idóneas coordinadoras que comprenden la segunda parte del sistema catalizador de este invento se pueden elegir de la lista siguiente de compuestos de halógeno y/o que contienen halógeno:





M = N, P, As, o Sb

$(C_6H_5)_3PI_2, Y/O$   
combinaciones de  
R, M y X

5. El catalizador activo o primer componente del sistema catalizador de este invento puede recibir forma antes de ser cargado en el reactor, o formarse in situ sobre el soporte en el reactor. Por ejemplo, puede consistir en metal de rodio, una sal simple de rodio, rodio carbonilo, sal de rodio carbonilo, o rodio en combinación compleja con monóxido de carbono y grupos coordinadores apropiados de órgano fosfina, arsina o estibina y otros grupos coordinadores, v.g., haluro, según se ha descrito. En general, se puede cargar en el reactor cualquier compuesto de rodio formado previamente. Si se desea, el componente de rodio catalítico activo descrito anteriormente puede prepararse a partir de cualquiera de los tipos más simples de sales de rodio.
- 10.
- 15.

20. La parte aceleradora de halógeno o segundo componente del catalizador puede cargarse en el reactor por separado del catalizador activo o primer componente, o bien incorporarse en el componente activo, v.g.  $RhI_3$ . El compuesto de rodio activo o primer componente del sistema catalizador puede prepararse antes de cargarse en el reactor o generarse in situ. Ulteriormente, después que el primer componente se halla en el reactor como solución catalítica en fase líquida o en dispersión sobre un soporte o vehículo, se puede añadir la sustancia aceleratriz o segundo componente del catalizador en forma de compuesto gaseoso o líquido o como una solución en un disolvente apropiado. No obstante, la parte
- 25.
30. aceleratriz del catalizador puede incorporarse también



- en el catalizador activo o primer componente bien durante la formación previa o la generación in situ del catalizador activo. Por ejemplo, para preparar el sistema catalizador, el primer componente del sistema catalizador, v.g. metal de rodio finamente dividido (polvo), una sal simple de rodio o compuesto de rodio, se disuelve en un medio apropiado y, en la modalidad del invento en la que se emplea un catalizador sólido, se impregna ulteriormente sobre un soporte inerte o vehículo según se ha indicado anteriormente. Alternativamente, para facilitar la disolución del primer componente, se puede burbujear monóxido de carbono a través de la solución citada de rodio, preferiblemente mientras se mantiene un calentamiento y agitación suaves de la solución de rodio. Entonces se puede añadir una solución ácida de la sustancia aceleratriz deseada de halógeno para formar una solución catalítica activa que contenga los componentes necesarios de rodio y sustancia aceleratriz de halógeno. Esta solución catalítica activa se impregna después sobre un soporte o vehículo inerte según se describe en esta memoria para generar el catalizador sobre soporte.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

El disolvente que se emplea para disolver o dispersar el componente catalítico metálico es un material que tiene un punto bajo de ebullición, v.g., alta presión de vapor en las condiciones de la reacción. Los límites dentro de los cuales puede variar el punto de ebullición (NBP, 760 mm Hg) son muy amplios, siendo preferibles los comprendidos entre 10 y 120°C.

30. Se ha descubierto que la preparación de un

catalizador sólido que sea de composición uniforme se lleva a cabo preferentemente mediante el uso de un componente de disolvente volátil en la impregnación de un soporte poroso inicialmente seco con un componente catalítico disuelto en dichos disolventes. También puede haber presente un líquido de punto más elevado de ebullición como es el fosfato de difenil 2-etilhexilo en el soporte o vehículo. Un grupo preferente de disolventes volátiles comprende el cloroformo, tetracloruro de carbono, benceno, acetona, metanol, etanol, isopropanol, isobutanol, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, tolueno, piridina, dietilamina, acetaldehído, ácido acético, tetrahidrofurano, y agua.

La preparación del catalizador de fase líquida se lleva a cabo disolviendo primero o dispersando la parte de rodio en el disolvente volátil arriba descrito. El vehículo o soporte sólido se impregna entonces con la solución de la parte de rodio vertiendo, por ejemplo, la solución sobre el soporte o vehículo o sumergiendo el vehículo o soporte en una cantidad de solución líquida en exceso, eliminándose después el exceso de solución.

El soporte o vehículo impregnados se mantiene después a una temperatura suficiente para que se evapore el disolvente de punto bajo de ebullición, v.g., a una temperatura comprendida entre 15°C y 250°C, para permitir que se seque el catalizador sólido compuesto. También se puede aplicar vacío al catalizador con el fin de evaporar el disolvente, aunque no es esencial el empleo de vacío. Durante esta etapa del proceso de elaboración, el disolvente volátil se evapora del producto catalítico sólido.



lido. El producto final es un catalizador sólido sobre soporte.

5. Por ejemplo, para preparar el sistema catalizador, se disuelve el primer componente del sistema catalizador, v.g., una sal de rodio como es  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en un disolvente apropiado como es el etanol. Posteriormente, se burbujea monóxido de carbono a través de la solución en la que se produce un compuesto intermedio, como es el  $\left[ \text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl} \right]_2$  más débil. Este compuesto intermedio puede impregnarse sobre el soporte o vehículo o, alternativamente, la solución del compuesto intermedio puede llevar añadida la sustancia aceleratriz. El segundo componente o sustancia aceleratriz puede añadirse, por ejemplo, a la solución arriba citada, v.g., en forma de HI acuoso, o ioduro de metilo u otro compuesto que contenga iodo.

10. Alternativamente, el precursor de rodio, v.g.,  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ó  $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , puede disolverse en una solución de ácido acuoso diluido. v.g., HCl, ácido acético, etc., como disolvente. Después se calienta la solución del compuesto de rodio, por ejemplo, a  $60-80^\circ\text{C}$  o en general a una temperatura por debajo del punto de ebullición del disolvente, agitando la mezcla. Se burbujea un agente de reducción tal como monóxido de carbono a través de la citada solución para obtener el componente de rodio al menos en parte en estado monovalente. La sustancia aceleratriz de halógeno se añade según se ha descrito.

15. Otra modalidad del invento emplea compuestos de



- rodio monovalente en principio, en los que las transformación a catalizador activo no implique un cambio de valencia. Por ejemplo, sales de rodio monovalentes como son  $\text{Rh} \left[ (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl} \right]$ ,  $\text{Rh} \left[ (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \right]_2 (\text{CO})\text{Cl}$ ,  $\text{Rh} \left[ (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \right]_3\text{H}$  se disuelven en un disolvente adecuado y, posteriormente se pasa monóxido de carbono a través de una solución que preferentemente se calienta y agita. La adición ulterior de una solución ácida de la sustancia aceleradora de halógeno, v.g., ioduro de metilo, bromuro de metilo, HI acuoso, HBr, etc. dá por resultado la formación de una solución catalizadora de carbonilación activa que contiene los componentes necesarios de rodio y halógeno.
- 5.
- 10.

- Otras modalidades del presente invento comprenden el empleo de otros componentes de rodio en diversos estados de oxidación, v.g., metal de rodio (estado de valencia cero), sales de rodio, v.g.,  $\text{RhI}_3$  (estado de valencia +3), otros compuestos de rodio, v.g., triacetilacetato de rodio (III) (estado de valencia +3), etc; con reactivos químicos apropiados para alcanzar la transformación deseada al estado de rodio monovalente. Tales reactivos comprenden agentes reductores, v.g., hidrógeno, monóxido de carbono, hidrazina, ácido fórmico, fenilhidrazina etc.; y agentes oxidantes, v.g., halógenos elementales ( $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ), ácidos minerales, ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HI}$ ), peróxidos ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , hidroperóxido de cumeno, etc) .
- 15.
- 20.
- 25.

- Esta solución catalítica activa preformada que contiene los componentes necesarios de rodio y haluro se hallará dispuesta para su uso, per se, en un proceso de elaboración en fase líquida o para ser impregnada sobre un vehículo o soporte según se ha explicado anteriormente.
- 30.



- Con frecuencia puede ser beneficioso y conveniente disponer en exceso de concentración del segundo componente o parte aceleratriz del sistema catalizador, por ejemplo, ioduro como es el HI o  $\text{CH}_3\text{I}$ , por encima del necesario para formar un compuesto estequiométrico como se ha descrito anteriormente. Del mismo modo los dos componentes, v.g., compuesto de rodio y un ioduro o bromuro se disponen en una molécula simple comenzando con el trifioduro de rodio o tribromuro de rodio como catalizador para la reacción de un alcohol con monóxido de carbono y producir un ácido orgánico. La presente explicación se basa en los precursores de catalizador modificada por las condiciones de reacción y la presencia de sustancias aceleratrices y reactivos no ha sido completamente dilucidada. No obstante, se ha descubierto que el empleo de los componentes descritos en la presente memoria proporciona un catalizador y un procedimiento superiores para la producción de ácidos.
- Aunque se puede emplear cualquier proporción de parte aceleratriz o segundo componente del sistema catalizador, las proporciones de parte aceleratriz por parte activa expresadas como átomos de halógeno en la parte aceleratriz por átomos de rodio en la parte activa del sistema catalizador es del orden de 1:1 a 2500:1 las que se emplean en general. No obstante, los límites preferidos son los comprendidos entre 3:1 y 300:1 átomos de halógeno por átomo de rodio.
- En otra modalidad del presente invento el catalizador cargado consiste en un compuesto de rodio for -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



mado por medio de la descomposición de nitrato de rodio en dispersión sobre los sopórtes arriba mencionados.

El catalizador comprende esencialmente los productos de descomposición de nitrato, que esencialmente comprenden

5. óxido de rodio, como componente activo. El catalizador puede estar compuesto por dos componentes distintos, o sea, la parte activa catalizadora, v.g., el citado componente de rodio, y una parte aceleratriz como segundo componente que puede o no ser catalíticamente activa, pero que ayuda a la reacción de varios modos, como son facilitando la disociación del enlace carbono-oxígeno en el alcohol, o haciendo que sean menos volátiles las especies de rodio o más estables. De esta forma la sustancia aceleratriz puede introducirse en la etapa de preparación del catalizador en el catalizador, procedente de los reactivos, con la transformación resultante de las especies precursoras de rodio a una forma más activa.
- 10.
- 15.

- Como resultado del contacto de los productos de descomposición del nitrato de rodio precursores, esencialmente óxido de rodio, con la sustancia aceleratriz y carga de alimentación, los espécimenes finales de rodio activo pueden existir como un compuesto de coordinación de rodio, monóxido de carbono, y un haluro como es el cloruro, bromuro y yoduro, así como grupos coordinadores apropiados de amina, organo-fosfina, organo-arsina, y/o organoestibina y, si se desea, otros grupos coordinadores.
- 20.
- 25.

- El proceso de descomposición térmica del nitrato de rodio disperso sobre un vehículo o soporte puede realizarse mediante una variedad de mecanismos. No obs-
- 30.



- tante, se cree que una parte sensible del nitrato de rodio se convierte en óxido de rodio y otros especímenes de rodio con contenido de oxígeno durante el tratamiento térmico. Facultativamente el tratamiento de los productos de descomposición del nitrato de rodio dispersos sobre dichos soportes o vehículos con hidrógeno a las citadas temperaturas elevadas parecen producir al menos una reducción parcial de esos productos de descomposición a componentes de rodio de menor valencia como es el metal de rodio.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- El medio de reacción empleado en la modalidad de fase líquida puede ser cualquier disolvente compatible con el sistema catalizador y puede comprender alcoholes puros, o mezclas de la carga de alimentación de alcohol y/o el ácido carboxílico deseado y/o ésteres de estos dos componentes. No obstante, el disolvente preferido 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 veneficioso sobre la velocidad de la reacción. Se puede elegir otro medio de reacción en fase líquida como son los grupos coordinadores de organo-fósforo en la preparación del sistema catalizador. Un ejemplo de dicho grupo coordinador 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 tiende a mejorar la estabilidad del catalizador y a mantener su selectividad, eliminando con ello virtualmente la necesidad de tener que proporcionar otro compuesto químico al medio líquido de reacción.



Son cargas de alimentación apropiadas los alcoholes aunque el alcohol puede cargarse junto con éter, haluro de alquilo o éster según se indicará más adelante. Los alcoholes preferidos tienen un átomo de carbono menos que el producto de ácido carboxílico que se desea obtener. Estas cargas de alimentación comprenden también haluro, éster y otros derivados de la carga de alimentación de alcohol deseada.

5. También se pueden emplear alcoholes polihídricos, éteres cíclicos, y lactonas como materias primas para la producción de ácidos polibásicos, por ejemplo catecol, para obtener ácido ortoftálico ó 1,4-butanodiol para obtener ácido adípico, óxido de etileno para obtener ácido succínico. Estas cargas cuando se someten a reacción con monóxido de carbono en las condiciones descritas en el catalizador del invento producen ácidos polibásicos o ésteres incluyendo lactonas.

10. Se citan como ejemplos de las cargas de alimentación preferidas para la reacción de carbonilación del presente invento el grupo de alcoholes alifáticos con 1 a 20 átomos de carbono y alcoholes aromáticos con 6 a 10 átomos de carbono que comprenden metanol, etanol, propanol e isopropanol, los butanoles, pentanoles, fenol y hexanoles y también los alcoholes superiores como son los decanoles, incluyendo las formas isómeras. No obstante, la carga de alimentación preferida es un alcohol. Por ejemplo, si se desea obtener ácido acético como producto, la carga puede consistir en alcohol metílico, o derivados del mismo, como son el éter dimetílico, acetato de metilo, yoduro de metilo y combinaciones de los mismos.

15.

20.

25.

30.



- Según el presente invento la reacción de carbonilación puede llevarse a cabo poniendo en íntimo contacto un alcohol que, dependiendo del número de átomos de carbono y condiciones de operación, puede hallarse en fase vapor o fase líquida, con monóxido de carbono gaseoso en una fase líquida que contenga el sistema catalizador como es iodocarbonilditritrifenilfosfina rodio(I), en presencia de trifenilfosfina y sustancia aceleratriz con contenido de halógeno, como es el yoduro de metilo, en condiciones de temperatura y presión apropiadas según se ha descrito para formar el producto de carbonilación. Las condiciones particulares elegidas son iguales tanto si se carga el alcohol como vapor o como líquido. La temperatura, por consiguiente, será del orden de 50° a 300°C siendo la preferida la temperatura comprendida entre 100 y 240°C. No obstante se pueden emplear presiones parciales de monóxido de carbono del orden de 0,07 a 1.054,6 kgs/cm<sup>2</sup> relativos; no obstante, es preferible emplear una presión parcial del monóxido de carbono de 0,35 a 211 kgs/cm<sup>2</sup> relativos y, mejor aún, de 0,70 a 70,30 kgs/cm<sup>2</sup> relativos. Se pueden emplear mayores presiones, si así se desea, en condiciones apropiadas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- En la modalidad de fase vapor del presente invento la reacción de carbonilación puede llevarse a cabo poniendo en íntimo contacto un alcohol con monóxido de carbono gaseoso en la fase vapor. La temperatura preferible es la comprendida entre 50 y 500°C, mejor aún de 200° a 400°C. Se pueden emplear presiones parciales absolutas de monóxido de carbono del orden de 0,007 a 1.054,6 kgs/cm<sup>2</sup> no obstante, es preferible emplear en general presiones de:
- 25
- 30.



orden de 0,35 a 211 kgs/cm<sup>2</sup> absolutos y mejor aún de 0,70 a 49,21 kgs/cm<sup>2</sup> absolutos. Si se desea se pueden emplear mayores presiones en condiciones apropiadas.

- En un procedimiento típico de carbonilación, selectivo a ácido carboxílico, un mol de monóxido de carbono reacciona con cada grupo hidroxilo (base molar). No obstante, puede haber presente más o menos monóxido de carbono de la citada cantidad estequiométrica. Si se desea, se pueden emplear corrientes de monóxido de carbono que contengan impurezas inertes tales como hidrógeno, dióxido de carbono, metano, nitrógeno, gases nobles, agua e hidrocarburos parafínicos que tengan de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo procedente de una corriente gaseosa de otra planta industrial disponible, para mejor aprovechamiento; no obstante, en tales casos se tendrá que aumentar la presión total del reactor para mantener una presión parcial deseada del monóxido de carbono. La concentración de monóxido de carbono en la mezcla de gas de alimentación es de 1 mol % a 99,9 moles % siendo de 10 moles % a 99,9 moles % los límites preferidos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La velocidad de reacción depende de la concentración y temperatura del catalizador. Las concentraciones del compuesto de rodio o primer componente del citado sistema catalizador en la fase vapor, entre un 0,01 % y un 10% en peso son las que se emplean normalmente, siendo la concentración preferida la comprendida entre un 0,1% y un 5% en peso. No obstante, se pueden emplear si se desean mayores concentraciones de hasta un grado del 20% en peso. Las temperaturas más elevadas favorecen también las velocidades altas de reacción.
- 25.
- 30.



5. La concentración del segundo componente o parte aceleratriz del soporte puede variar dentro de límites muy amplios de aproximadamente un 0,01% en peso a un 30% en peso, basado en el átomo de halógeno. No obstante, en el procedimiento de este invento la gama preferible de concentración de sustancia aceleratriz es la comprendida entre un 1% y un 20% en peso con relación al peso del soporte.

10. En la modalidad de fase líquida del invento se emplean normalmente concentraciones del compuesto de rodio del primer componente del sistema catalizador en la fase líquida comprendidas entre  $10^{-6}$  moles/litro y  $10^{-1}$  moles/litro, preferentemente entre  $10^{-4}$  moles/litro y  $10^{-2}$  moles/litro. No obstante, se pueden emplear, si así se desea, mayores concentraciones de hasta un grado de 1 mol/litro. Las temperaturas más elevadas favorecen también mayores velocidades de reacción.

15. La concentración de grupos coordinadores, como son los de organofosfina, organo-arsina u organo-estibina en exceso a la necesaria para formar un compuesto de coordinación estequiométrico, si se desea emplear exceso, puede variar dentro de amplios límites, v.g., de  $10^{-6}$  moles/litro a 10 moles/litro de solución catalizadora. No obstante, la gama preferida de concentración de grupos coordinadores en exceso es la comprendida entre  $10^{-4}$  moles/litro a 1 mol/litro.

20. La concentración del segundo componente o parte aceleratriz del sistema catalizador puede variar ampliamente dentro de los amplios límites de concentración de  $10^{-6}$  moles/litro a 18 moles litro, basados en los áto-

30.



- mos de halógeno. No obstante, en el procedimiento de este invento la gama preferida de concentración de sustancia aceleratriz es de  $10^{-4}$  moles/litro a 2 moles/litro de solución catalizadora. En el procedimiento de
5. fase líquida el componente catalítico de rodio activo se suministra en forma de solución catalítica. 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 la naturaleza de los productos obtenidos en el procedimiento
10. de carbonilación puede controlarse mediante el uso de diversas proporciones de alcohol, éster y ácido como disolvente para dicha solución catalizadora. A continuación se describe un grupo preferido de disolventes para emplearse cuando se hace reaccionar un alcohol que tenga n átomos de carbono en los que n es un número entero de 1 al 20. Este grupo preferente de disolventes está compuesto por dicho alcohol con n átomos de carbono en los que n es un número entero del 1
15. al 20. Este grupo preferente de disolventes está compuesto por dicho alcohol con n átomos de carbono, un ácido que tiene n+1 átomos de carbono, el éster de dicho ácido y dicho alcohol, el diéter de dicho alcohol, un haluro de dicho alcohol y mezclas de los mismos. Un grupo de disolventes aún más preferido está compuesto por
20. el citado alcohol, el ácido y el éster de dicho ácido y dicho alcohol.
- 25.

Al llevar a cabo el invento arriba descrito para la producción de una gran proporción de ácido, v.g., ácido acético, como producto deseado, la carga

30.



5. al reactor puede ser pura o puede incluir subproductos que se reciclan con la carga de alcohol. Por consiguiente, el sistema de purificación puede emplear un tren de destilación para recuperar el producto ácido acético mediante destilación, mientras que el resto de los componentes de punto inferior de ebullición se reciclan.

10. El presente procedimiento puede realizarse de forma que produzca grandes proporciones de ácido carbóxico o el éster de tales ácidos carboxílicos con el alcohol alimentado, para obtener una gran productividad. Como carga de alimentación de alcohol se pueden emplear diversos alcoholes como, por ejemplo, la carga de etanol produce como productos primarios ácido propiónico y propionato de etilo. Si se desea aumentar la proporción de ácido, se puede reciclar el éster al reactor primario o se puede introducir en otro reactor (junto con agua) con el fin de formar el ácido en una zona separada. Cuando se carga una mezcla de alcohol y éster, hay escalas molares particulares de proporciones de alcohol respecto a éster que conducen a la formación de ciertas distribuciones del producto, dentro de los amplios límites de 0,001 a 10.000 moles de alcohol por mol de éster.

15. Así el uso de carga de alimentación de alcohol-ester en una proporción de alcohol a éster no superior a 2, preferentemente de 0,001 a 2 (incluyendo un éster esencialmente puro como carga de alimentación) rinde un producto con una gran proporción de ácido, v.g., que alcance virtualmente un 100% de ácido carboxílico. Alternativamente, el empleo de una proporción de alcohol respecto a éster superior a 10, preferiblemente de 10 a 10.000 (incluyendo una carga de alcohol prácticamente puro) rinde un producto con un gran proporción del éster,

20.

25.

30.



v.g., que llega prácticamente al 100% de éster.

5. Dentro de esta última gama de proporciones de alcohol/éster de 10. a 10.000 existen dos modalidades alternativas del invento. En la de dichas modalidades el producto consiste esencialmente en un 100% de éster en niveles de conversión de alcohol de hasta 90 moles%; a un nivel de conversión de alcohol de aproximadamente un 90% el producto es casi completamente el ácido.

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

15. Los casos referidos se resumen a continuación:

<u>Proporción de Alcohol/Éster</u>	<u>Producto Principal</u>
0,001 a 2	ácido
a a 10	ácido y éster mezclados
20. 10. a 10.000 a) hasta una conversión de alcohol de aproximadamente el 90%	éster
b) conversión de alcohol superior a aproximadamente el 90%	ácido

25. En un ejemplo de la modalidad arriba descrita para la producción de una gran proporción de ácido, v.g., ácido acético, como producto deseado, la carga al reactor comprende una proporción relativamente baja de alcohol. Así, en la producción de ácido acético, la proporción no es de más de 2 moles de metanol por mol

30.



5. de acetato de metilo. Por consiguiente, el sistema de purificación emplea un tren de destilación para recuperar el producto de ácido acético mediante destilación, mientras que el resto de los componentes de punto inferior de ebullición que consisten principalmente en sustancia aceleratriz de ioduro de metilo, metanol sin reaccionar, y acetato de metilo se reciclan.

10. 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 al reactor comprende una proporción relativamente alta del 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 sin reaccionar, ioduro 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 emplea frecuentemente, por ejemplo, como disolvente en procesos químicos o para la formulación de composiciones de recubrimiento.

30. Los reactivos que se emplean en los procedimientos presentes son esencialmente alcoholes arilos y alquilos y derivados del alcohol tales como éteres, ésteres y haluros orgánicos con 1 a 20 átomos de carbono



- (preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono), incluyendo componentes de cadena lineal o ramificada. El segundo componente esencial es monóxido de carbono. No obstante, el monóxido de carbono no necesita estar en un chorro de gran pureza como el que ha sido necesario hasta ahora empleando los procedimientos de técnicas anteriores a este invento. En lugar de esto, el monóxido de carbono puede ser una mezcla de baja concentración que contenga de 1 mol % a 99,9 moles % de monóxido de carbono, estando compuesto el resto de la mezcla gaseosa por gases elegidos del grupo consistente en nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono, gases nobles, agua e hidrocarburos parafínicos que tengan de 1 a 4 átomos de carbono. Las proporciones preferidas de monóxido de carbono son de 30 moles % a 70 moles % de monóxido de carbono con los citados gases.
- 5.
- 10.
- 15.

- Una modalidad alternativa del presente invento comprende el uso de catalizadores polifásicos compuestos por un vehículo sólido poroso sobre el que se prepara un catalizador en fase líquida añadiendo un disolvente por separado de elevado punto de ebullición a la solución catalítica preformada que contiene ambos componentes de rodio y sustancia aceleratriz de halógeno en un disolvente más volátil según se ha descrito. Ulteriormente, la solución catalizadora activa que comprende el disolvente de alto punto de ebullición se dispersa sobre el vehículo o soporte. El disolvente de punto alto de ebullición tiene en general una presión de vapor de  $10^{-12}$  a 10 mm Hg, siendo la presión preferible la comprendida
- 20.
- 25.
- 30.



- entre  $10^{-10}$  y 10 mm. Los ejemplos de disolventes comprenden: aceite mineral, 1-metil naftaleno, etilenglicol, éteres polifenólicos, tetraetilenglicol, diisodéciftalato, dioctilftalato, di (2-etilhexil)adipato, dioleato de 1,3-propanodiol, diestearato de etilenglicol, adipato de polidietilenglicol, adipato de 1,4-butanodiol, isobutirato de acetato de sacarosa, fosfato de trixileno, perfluortributilamina, quinolina de 4-metil, sales orgánicas o inorgánicas de elevado punto de ebullición, tales como el acetato cúprico.

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

20. Se ha descubierto que el agua ejerce generalmente un efecto beneficioso sobre la velocidad de reacción. No obstante, añadiendo agua, con la carga en exceso de la cantidad equimolar, v.g., un exceso del 50 al 300% de dicha cantidad equimolar ya presente con el éster, según se ha explicado anteriormente, promueve la producción del ácido carboxílico. Por otro lado, la producción de éster se ve favorecida con pequeñas cantidades de agua. v.g., al 100% de las proporciones equimolares arriba indicadas.

25. Las soluciones catalíticas del procedimiento de fase líquida están esencialmente comprendidas por: (1) el alcohol reactivo-medio ácido producto, (2) un compuesto de rodio, y (3) una sustancia aceleratriz de halógeno

30.



- y se pueden modificar complementariamente añadiendo un disolvente inerte de elevado punto de ebullición como componente complementario. Dicho disolvente inerte puede tener un punto de ebullición de por lo menos 25°C (S.T.P) por encima del producto ácido y éster. Los disolventes inertes dentro de la categoría presente comprenden hidrocarburos parafínicos de 10 a 30 átomos de carbono, hidrocarburos aromáticos de 12 a 40 átomos de carbono, hidrocarburos aromáticos de 12 a 40 átomos de carbono ácidos orgánicos de 3 a 20 átomos de carbono y ésteres compuestos de los citados ácidos en combinación con la carga de alcohol que experimenta carbonilación y también ésteres alcoxi de ortofósforo y ortosilicio en los que el grupo alcoxi tenga el mismo número de átomos de carbono que la carga de alcohol que experimenta carbonilación, así como los derivados que contienen cloro, bromo y iodo de todos los disolventes arriba citados. La lista que sigue ejemplifica dichos disolventes: dodecano, hexadecano, naftaleno, difenilo, ácido propiónico, ácido octanoico, ácido ftálico, ácido benzoico, ftalato dioctílico ftalato dimetílico benzoato de etilo, dideciltalato didecílico 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 actuales que se hallan presentes en la mezcla de reacción de carbonilación. Por consiguiente, se pueden cargar inicialmente derivados modificados, por ejemplo, un éster que tenga



5. un número de átomos de carbono mayor o menor que las citadas proporciones en uno, dos o más átomos de carbono. En las condiciones de reacción en presencia del alcohol de alimentación, dichos ésteres experimentan intercambio de éster a especímenes de equilibrio comprendidas dentro de los límites citados.

10. Otra modalidad del procedimiento emplea un disolvente inerte de punto alto de ebullición como es el dimetilftalato según se ha descrito, con la proporción relativamente alta de alcohol, junto con el componente de catalizador de rodio activo y la sustancia aceleratriz. En esta modalidad, particularmente idónea para emplearse en un sistema de reactor con burbujeo de gas, la carga es un líquido que puede ser alcohol metílico con monóxido de carbono introducido en forma gaseosa. La corriente de producto se saca entonces en forma de vapor que contiene acetato de metilo como componente principal. En esta modalidad del invento no se saca líquido, con lo que se consigue la notable ventaja de la eliminación del manejo de catalizador y, por consiguiente una reducción al mínimo de pérdidas de catalizador. La corriente de vapor que sale del reactor se condensa después; contiene acetato de metilo que se recupera del condensado líquido mediante destilación y una pequeña cantidad 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 las hidrolisis del éster se recicla.

30. Otra modalidad del invento se basa en el uso de la reacción de carbonilación descrita para la purificación



- de corrientes de hidrógeno que contengan pequeños porcentajes, v.g., de 0,1 a 10 % de monóxido de carbono en volumen. Dicha corriente gaseosa, cuando se tiene disponible en una planta industrial, resulta frecuentemente conveniente como fuente de hidrógeno puro, pero es muy difícil librarlo del monóxido de carbono. El procedimiento presente, basado en el empleo de catalizadores de rodio se puede adaptar con facilidad a dicha purificación puesto que el monóxido de carbono en dicha mezcla gaseosa experimenta fácilmente reacción con un alcohol, como por ejemplo alcohol butílico para producir ácido pentanoico. Debido a lo completo de la reacción, el monóxido de carbono se elimina totalmente de la mezcla de gas mientras que el hidrógeno queda sin reaccionar y se separa fácilmente en una corriente gaseosa de hidrógeno. Esta modalidad del invento empleando catalizador de rodio representa un perfeccionamiento importante respecto a los catalizadores de carbonilación empleados con anterioridad a este 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 los productos de ácido y éster catalizados por los compuestos de cobalto. Por consiguiente, tiene lugar una mayor distribución de productos con la producción de diferentes ácidos superiores, alcoholes y aldehidos cuando se emplean catalizadores de cobalto.

Los catalizadores de rodio del presente invento se caracterizan por su elevado grado, nada común, de especificidad por la reacción de carbonilación, v.g., la reacción de alcoholes con monóxido de carbono para obtener un ácido carboxílico. Dicho control sobre las diversas reac-



- ciones en competencia para obtener el ácido carboxílico en gran producción resulta sorprendente porque otros catalizadores no demuestran tal especificidad por esta reacción. Los metales del grupo del hierro como son el hierro, cobalto y níquel difieren de los catalizadores presente de rodio en que los metales del grupo del hierro catalizan simultáneamente las reacciones de hidrogenación hasta un elevado grado. Por consiguiente, los productos obtenidos comprenden los alcoholes inmediatamente superiores así como los aldehídos y ácidos carboxílicos que tienen 2 átomos más de carbono que los alcoholes de partida. Además, los catalizadores del grupo del hierro, particularmente el cobalto, exigen una presión parcial bastante mayor del monóxido de carbono para permanecer estables. Cuando se emplean presiones moderadas, v.g., inferiores a unos 140,6 kgs/cm<sup>2</sup> relativos de presión parcial del monóxido de carbono, a una temperatura de 175°C, se ve que el catalizador de cobalto se desprende o descompone a metal libre que recubre las paredes del reactor y se pierde de este modo como catalizador.

- Otra distinción de los catalizadores de rodio 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 cobalto. Además, también se forma cantidades importantes de subproducto indeseado, éter dimetílico, en presencia del sistema catalizador de cobalto, según se indicará más adelante en los Ejemplos 6 y 7. Este compuesto de éter alcanza una presión parcial muy elevada en las condiciones de reacción emplea-



das y necesita el empleo de un sistema de reacción de elevada presión total de monóxido de carbono para mantener la presión parcial necesaria del mismo para la reacción para formar ácidos carboxílicos v.g., una presión total relativa de 140,6 kgs/cm<sup>2</sup> para obtener una presión parcial relativa del monóxido de carbono de 52,73 kgs/cm<sup>2</sup>, a una temperatura de reacción de 175°C.

5. El presente invento se distingue también de técnicas anteriores por el empleo de un alcohol como carga de alimentación preferente sin necesidad de la presencia de cualesquiera olefinas para formar el ácido y éster carboxílicos deseados. Se ha descubierto que el presente catalizador evita la formación de hidrocarburos tales como las olefinas que son indeseables en el proceso de elaboración.

10. Los reactivos que se emplean en los procedimientos presentes son esencialmente alcoholes arilos y alquilos y derivados de alcohol tales como éteres, ésteres y haluros orgánicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, incluyendo los componentes de cadena lineal y ramificada. El segundo componente esencial es monóxido de carbono. No obstante, el monóxido de carbono no necesita tener una gran pureza como era necesario en procesos de técnicas anteriores a este invento. En lugar de esto, el monóxido de carbono puede ser una mezcla de baja concentración que contenga de 1 mol % a 99,9% moles % de monóxido de carbono, estando el resto de la mezcla gaseosa compuesta por gases elegidos del grupo consistente en nitrógeno, hidrógeno, monóxido de carbono, gases nobles, agua e hidrocarburos parafínicos que tengan de 1 a 4 átomos de carbono. Las

15.

20.

25.

30.



proporciones preferidas de monóxido de carbono son las comprendidas entre 30 moles % y 70 moles % de monóxido de carbono con los citados gases.

5. En los dibujos de la solicitud presente, la Figura 1 ilustra un ejemplo de modalidad del invento en fase líquida, mientras que la Figura 2 ilustra un ejemplo de la modalidad del invento de fase vapor.

10. Para comprender mejor el proceso del presente invento se exponen a continuación modalidades específicas del mismo. Estos ejemplos e ilustraciones no deben interpretarse como limitaciones en modo alguna al alcance del invento.

15. La figura 1 ilustra un proceso de elaboración en el que el monóxido de carbono se introduce en el reactor 3 por la línea 1 y se burbujea en la solución líquida del reactor. El chorro de gas puede contener también componentes que sean inertes a la reacción como son el hidrógeno, nitrógeno, metano, etc. además del monóxido de carbono.

20. Un reactor que contenga 7.570 litros de solución líquida tiene una concentración de  $5 \times 10^{-3}$  moles/litro de cloro carbonilditritifenilfosfina rodio (I) y 0,6 mol/litro de iodo, v.g., yoduro de metilo. Una velocidad normal de introducción de gas por este medio líquido de reacción es de 38,50 kgs por minuto de monóxido de carbono. El reactor

25. funciona a  $200^{\circ}\text{C}$  y  $35,15 \text{ kgs/cm}^2$  de presión relativa. El líquido alimentado en el reactor se introduce por la línea 2. La carga de alimentación consiste en un chorro de alimentación de metanol empleado para depurar el gas efluente (línea 23) un chorro de reciclo de catalizador (línea 42),

30. un chorro de reciclo que contiene principalmente acetato



de metilo, metanol sin reaccionar, y ioduro de metilo (línea 45), y un chorro para completar para mantener la concentración de catalizador y ioduro en el reactor (línea 43).

5. El efluente gaseoso del reactor sale por la línea 4, se enfría a unos  $10^{\circ}\text{C}$  en el cambiador de calor 5, y va a un separador de alta presión 10. El líquido condensado del separador 10 se saca por la línea 11; se baja la presión por medio de la válvula 12 y el líquido se lleva entonces al separador de baja presión 17. El gas que sale del separador de baja presión 17, por la línea 14, y que consiste principalmente en monóxido de carbono, ioduro de metilo, metanol y acetato de metilo, se mezcla con el efluente gaseoso procedente del separador de alta presión (línea 13) que consiste principalmente en monóxido de carbono y entra 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 ioduro de metilo, acetato de metilo, y ácido acético del gas antes de que éste salga de la instalación. El gas efluente que sale por la línea 21 puede reciclarse o, si es elevado el contenido de gas inerte, se puede expulsar o quemar. El metanol se saca del depurador 25 por la línea 23 y se introduce en el reactor por la línea 23 después de comprimirse por medio de la bomba 24.

30. 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, el efluente líquido se introduce en la columna de destilación rápida o columna "flash" 30 en la



que los compuestos de punto inferior de ebullición se separen del ácido acético y los demás componentes menos volátiles como es el sistema catalizador. Los componentes de punto inferior de ebullición consistentes principalmente en acetato de metilo, yoduro de metilo y metanol sin reaccionar sales por la línea 31 y se mezclan con la fase condensada procedente 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 y 31 se comprime mediante la bomba 16 y se recicla al reactor por la línea 45.

El ácido acético y además compuestos de punto superior de ebullición se sacan por la línea 32 de la columna 30 y penetran en la columna "flas" o de destilación rápida 40. En esta columna el ácido acético, que puede contener agua, se separa de los demás componentes de punto elevado de ebullición, compuestos principalmente por el catalizador. El producto ácido acético se saca por la línea 41 y puede purificarse complementariamente para eliminar agua. Los componentes de elevado punto de ebullición salen por la línea 42 y se ponen a la presión del reactor por medio de la bomba 44. Si no hay presente ningún componente de punto de ebullición superior al del ácido acético, como podría ser un disolvente de elevado punto de ebullición, se puede entonces reciclar algo de ácido acético por la línea 42 para devolver el catalizador al reactor. Se puede sacar un pequeño chorro de purga de líquido por la línea 46 para evitar la acumulación de compuestos de elevado punto de ebullición. Después de eliminar las impurezas de la línea 46, el catalizador recuperado puede añadirse al chorro suplementa



rio (línea 43).

- El procedimiento del presente invento puede realizarse en un proceso discontinuo o continuo de elaboración. En una operación de elaboración discontinua los reactivos se cargan en la solución catalizadora líquida que después se someten a las condiciones deseadas de temperatura y presión, después de los cual se separan los productos de la mezcla de reacción. En un proceso de elaboración continua descrito anteriormente, el catalizador se mantiene en estado líquido, suministrándose continuamente los reactivos a 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, según se ha descrito anteriormente, sacando una parte de la solución de catalizador que contiene también carga de alimentación sin reaccionar, componentes de equilibrio, y el producto deseado, que se separan entonces de la solución catalizadora para permitir el reciclo de la solución catalizadora, carga sin reaccionar y también componentes de equilibrio, y el producto deseado, que después se separan de la solución catalizadora para permitir el reciclo de solución catalizadora, carga de alimentación sin reaccionar y también componentes de equilibrio.

- La Figura 2 ilustra la modalidad de fase de vapor del invento. En el procedimiento ilustrado en la Figura 2 el monóxido de carbono se introduce por la línea 101 en el reactor 103 que contiene el catalizador de rodio sobre soporte. El chorro de gas puede contener también componentes que sean inertes a la reacción, tales como hidrógeno, nitrógeno, metano, etc., además del monóxido de carbono. El reactor 103



contiene 453 kgs de un catalizador compuesto por carbón activado de 6 mm de tamaño de partícula, que contiene un 1% en peso de un componente de rodio calculado como rodio elemental y preparado según se ha descrito anteriormente.

5. La velocidad normal de alimentación de gas en el 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/cm<sup>2</sup> relativos. La línea 102 sirve para introducir carga de metanol más acetato de metilo reciclado, metanol sin reaccionar, yoduro de metilo, etc.
10. 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 105 y va al separador de alta presión 110.
15. El líquido condensado del separador 110 se saca por la línea 111, se hace bajar la presión por 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, metanol y acetato de metilo, se mezcla con el efluente gaseoso de la línea 113 del separador de alta presión que se compone principalmente de monóxido de carbono, y penetra en el depurador de metanol 125 por la línea 120. En el depurador de metanol 125, el metanol de alimentación introducido por la línea 122 a la velocidad de 36,24 kgs/minuto se emplea para separar la pequeña cantidad de yoduro de metilo, acetato de metilo, ácido acético y otros componentes volátiles del gas antes de que salga de la instalación. El gas efluente que sale por la línea 121 puede
20. reciclarse o, si el contenido de gas inerte es elevado, se
- 25.
- 30.



puede expulsar o quemar. El metanol de alimentación y componentes recuperados se sacan del depurador 125 por la línea 123.

5. 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 inferior de ebullición del ácido acético. Los componentes de punto inferior de ebullición consistentes principalmente en acetato de metilo, ioduro de metilo, metanol sin reaccionar, 10. y otros componentes volátiles, salen por la línea 131 y se mezclan con el efluente líquido del depurador, línea 123 para llegar a la línea 126.

15. El ácido acético y otros compuestos de punto superior de ebullición se sacan por la línea 132 de la columna 130 y entran en la columna de destilación 140. En esta columna el ácido acético que puede contener agua se separa de los demás componentes de alto punto de ebullición.

20. El producto ácido acético se saca por la línea 141 y este producto puede purificarse complementariamente para eliminar agua. Los componentes de punto alto de ebullición salen por la línea 142 y se mezclan con la línea 126 convirtiéndose en carga de alimentación para el reactor, línea 102, después de ser comprimidos por la bomba 124 y precalentados en el cambiador de calor 106. Un pequeño chorro de 25. purga de líquido se puede sacar por la línea 146 para evitar la acumulación de compuestos de alto punto de ebullición.

30. El procedimiento de fase de vapor del presente invento puede realizarse como proceso de elaboración discontinua o de elaboración continua. El catalizador sólido presente se puede emplear como lecho fijo o fluidizado. El reactor



- puede consistir en una serie de lechos catalizadores con en friamiento interetápico entre los lechos o bien colocarse el catalizador en tubos con un dispositivo de cambio de calor alrededor de los tubos. Estos tubos que contienen catalizador pueden disponerse en paralelo o en serie. El contenido metálico del catalizador puede hacerse variar en el reactor para que ofrezca ciertas ventajas de operación. Se puede em plear un lecho de soporte de catalizador, per se, sin compo nentes metálicos, de modo que el chorro de gas pase a través de dicho lecho con el fin de que éste recoja cualquier cata-  
5. lizador barrido del reactor. Es también una modalidad del invento emplear chorro ascendente o descendente de los reac-  
10. tivos por el reactor con inversión periódica del chorro de gas para que proporcione ventajas de operación como puede ser el mantenimiento de un lecho de catalizador limpio.  
15.

- Una modalidad alternativa comprende el uso de un reactor en el que se hallen presentes las fases líquidas, gaseosa, y sólida, v.g., del tipo percolador o de suspensión espesa. El sólido consiste en un componente de sodio estable sobre soporte que puede ser metal de rodio cerovalente sobre un soporte o vehículo, que se estabiliza contra su disolu-  
20. ción por la acción de los componentes en fase líquida conden sados a presión. La fase gaseosa comprende principalmente monóxido de carbono.

- Para mejor comprender el procedimiento del presente invento se exponen a continuación modalidades específicas del mismo. Estos ejemplos e ilustraciones no se han de inter pretar en modo alguno como limitación al alcance del invento. La preparación de catalizadores para el proceso de elabora-  
25. ción de este invento se realiza empleando una variedad de mé todos.  
30.

POOR  
QUALITY



En un método preferido (A), el componente de rodio se dispersa sobre un soporte inerte y posteriormente se añade la sustancia aceleratriz a la carga de alimentación del reactor.

5. En otro método preferido (B), se forma el catalizador sobre soporte conteniendo ambos componentes de rodio y sustancia aceleratriz de halógeno antes de cargarlo en el reactor. Estos métodos se ilustrarán más adelante en detalle para dos preparaciones específicas. Las preparaciones subsiguientes de catalizador y condiciones de reacción catalítica se resumen en las tablas expuestas más adelante. Se verá que la mayoría de los ejemplos se mantienen a bajo nivel de conversión con el fin de obtener comparaciones de los diversos factores.

10.

Ejemplo 1

Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 0,396 g de un compuesto de rodio que tenía la fórmula  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ , 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.

15.

El reactor se presionizó con monóxido de carbono a una presión total de 70,30  $kgs/cm^2$  relativos, correspondiente a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de aproximadamente 56,24  $kgs/cm^2$ , a una 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:

20.

89,0% en peso de ácido acético

25.

3,6% 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 de metanol de virtualmente el 100%. No se formaron cantidades sensible 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 335 minutos. El presente experimento al igual que en los demás ejemplos, se realizó a velocidad lenta con el fin de que permitiera un estudio del mecanismos 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 la cantidad molar equivalente de cloruro de cobalto en lugar de cloruro de rodio como catalizador, la selectividad y rendimiento del producto ácido acético deseado aumentan de un modo notable. Se ha descubierto que los catalizadores de cobalto difieren radicalmente de los catalizadores de rodio porque 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 cobalto da por resultado la producción sustancial de varios subproductos indeseables que comprenden etanol, acetaldehido y el ácido carboxílico inmediato superior en átomos de carbono, v.g., ácido propiónico. Otra distinción de los catalizadores de rodio sobre los catalizadores de cobalto es la eliminación de subproductos gaseosos indeseables,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

POOR  
QUALITY



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, también se forman cantidades importantes del subproducto indeseable, éter dimetílico, en presencia del sistema catalizador de cobalto según se ilustra en el Ejemplo 4. Este compuesto de éter alcanza una presión parcial muy elevada en las condiciones de reacción empleadas, y necesita el empleo de un sistema de reacción de alta presión total para mantener la presión parcial necesaria del monóxido de carbono para reacción para formar ácidos carboxílicos, v.g., una presión total relativa de 160,4 kgs/cm<sup>2</sup> para una presión parcial relativa del monóxido de carbono de 52,73 kgs/cm<sup>2</sup> a una temperatura de reacción de 175°C.

Otra distinción más de los catalizadores de rodio comparados con los catalizadores de cobalto es el hecho de que se pueden emplear menores presiones parciales del monóxido de carbono sin que se produzca desprendimiento de metal. Así el desprendimiento de metal cobalto ocurre en el Ejemplo 33 a 147,6 kgs/cm<sup>2</sup> relativos de presión parcial del monóxido de carbono, con mayor desprendimiento a menores presiones. Por el contrario los catalizadores de rodio no sufren desprendimientos metálicos aún a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de tan solo 10,54 kgs/cm<sup>2</sup>.

#### Ejemplo 2

Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que sigue: 1.037 g de un complejo de rodio (compuesto de coordinación) que tenía la fórmula  $Rf(CO)Cl[(C_6H_5)_3P]_2$ , 28,8 g de una sustancia aceleratriz consistente en ioduro de metilo,  $CH_3I$  (relación de halógeno acelerador a átomos de rodio aproximadamente 140:1), 196,9 g de ácido acético como disolvente y 79 g de metanol como car-



ga de alimentación.

Se presionizó el reactor con monóxido de carbono a una presión total de 70,30 kgs/cm<sup>2</sup> relativos, correspondiente a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de aproximadamente 56,24 kgs/cm<sup>2</sup>, 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:

- 5. 96,83 % en peso de ácido acético
- 10. 1,29 % en peso de ioduro de metilo
- 1,88 % en peso (catalizador, etc.)

La selectividad a la formación del producto ácido carboxílico deseado fué superior al 95% con una conversión de prácticamente el 100% de metanol. No se formaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehídos éter dimetilico, 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 155 minutos.

20. Este ejemplo demuestra el efecto que produce el uso de un complejo de rodio como catalizador en lugar de una sal de rodio simple, si se compara con el ejemplo 1.

### EJEMPLO 3

25. Este ejemplo demuestra que la reacción puede llevarse a cabo en presencia de hidrógeno sin formación de productos indeseables como son el acetaldehído, etanol ni descomposición del catalizador. Este ejemplo es similar al Ejemplo 5 a excepción de que la reacción se realiza en una atmósfera de 62 moles % de monóxido de carbono y 38



- moles % de hidrógeno correspondiente a una mezcla de gas sintética a una presión total de 140,6kgs/cm<sup>2</sup>, (77,33 kgs/cm<sup>2</sup> relativos de presión parcial de monóxido de carbono). La selectividad a la formación del producto ácido acético fué superior al 95% con una conversión de virtualmente el 100% de metanol. No se detectaron cantidades sensibles de materiales reducidos u otros subproductos tales como aldehídos, éter dimetílico, etanol, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, metano, dióxido de carbono, etc. mediante cromatografía de gas, distinguiéndose así de los catalizadores de cobalto que rinden tales subproductos como resultado de la hidrogenación catalizada por cobalto. El tiempo necesario para que el 50% del metanol se convirtiera en ácido acético fué de 83 minutos.

- Se obtuvo un resultado similar con otra mezcla de gas sintético v.g., 66 moles % de hidrógeno, 33 moles % de monóxido de carbono, como el que se obtiene de una instalación industrial. Las diversas impurezas, v.g. nitrógeno, 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 perjudican la presente reacción.

#### Ejemplo 4

- Este ejemplo demuestra que el carbonilo de cobalto es un sistema catalizador bastante menos eficaz que el sistema presente de compuestos de rodio. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 2,58 g de cobalto de carbonilo, 28,8 g de una sustancia aceleratriz consistente en CH<sub>3</sub>I, 165 g



- de benceno como disolvente y 79 g de carga de alimentación de metanol. El reactor se presionizó inicialmente con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total relativa de 70,30 kgs/cm<sup>2</sup> (52,73 kgs/cm<sup>2</sup> relativos de presión parcial del monóxido de carbono) a la temperatura de reacción de 175°C. La reacción se llevó a cabo a presión constante. Más de 50 moles % de la carga de metanol se convirtieron en éter dimetílico. También se produjo agua y una pequeña cantidad de acetato de metilo. No se obtuvo ácido acético.
- 5.
- 10.

Cuando se repitió esta experimentación empleando catalizador de platino trifenilfosfina, v.g.,  $Pt[P(C_6H_5)_3]_4$  no tubo lugar reacción alguna.

#### Ejemplo 5

15. Este ejemplo demuestra que un compuesto de rodio en combinación compleja con trifenilfosfina en un disolvente inerte y en presencia de grupo coordinador adicional de trifenilfosfina es un catalizador reactivo.
20. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,04 g de un complejo de rodio que tenía la fórmula  $[P(C_6H_5)_3]_2RhCOCl$ , 19,6 g de grupo coordinador de trifenilfosfina,  $(C_6H_5)_3P$ , 57,5 g de una sustancia aceleratriz que consistía en  $CH_3I$ , 154 g de benceno como disolvente y 79 gramos de carga de alimentación de metanol. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total de 70,30 kgs/cm<sup>2</sup> relativos (presión parcial relativa del monóxido de carbono de 52,73 kgs/cm<sup>2</sup>) a la
- 25.
30. 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 (excluido el disolvente).

86,4 % en peso de ácido acético

5. 15,4% en peso de ioduro de metilo

La selectividad a la formación de producto de ácido carboxílico fué superior al 95% con una conversión de metanol de prácticamente el 100%. No se detectaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehídos, éter dimetílico, ácido carboxílico de punto superior de ebullición, metano y dióxido de carbono mediante cromatografía de gas. El tiempo necesario para que el 50% del metanol se convirtiera en ácido acético fué de 85 minutos.

15.

#### Ejemplo 6

Este ejemplo demuestra el efecto de la velocidad de reacción en función a la concentración de la sustancia aceleratriz con contenido de ioduro. Este ejemplo es similar al Ejemplo 5 a excepción de que solamente se añadieron 28,8 g de sustancia aceleratriz de ioduro de metilo. La selectividad a la formación de producto de ácido carboxílico fué superior al 95% con una conversión de metanol de virtualmente el 100%. No se detectaron por cromatografía de gas cantidades sustanciales de subproductos tales como aldehídos, éter dimetílico, ácido carboxílico de punto superior de ebullición, metano, dióxido de carbono, etc. El tiempo necesario para que el 50% del metanol se convirtiera en ácido acético fué de 198 minutos.

30.

La relación de alcohol a éster en la carga de



- los ejemplos 5 y 6 es de aproximadamente 10.000 (que corresponde a una carga de metanol esencialmente puro) aún en presencia de benceno como disolvente inerte. Asimismo el nivel de conversión de la carga de metanol es superior al 90%. De acuerdo con el criterio arriba expuesto el producto de esta reacción es virtualmente ácido acético en su totalidad.

#### Ejemplo 7

10. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,038 g de un compuesto de rodio que tenía la fórmula  $[(C_6H_5)_3P]_2Rh(CO)Cl$ , 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.
15. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total de 28,12 kgs/cm<sup>2</sup> relativos, correspondiente a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de aproximadamente 9,13 kgs/cm<sup>2</sup> a la temperatura de reacción de 200°C. La reacción se llevó a
20. cabo a presión constante para obtener una solución que contenía la distribución de productos que sigue:
- 88,5% en peso de ácido acético
  - 6,8% de yoduro de metilo
  - 4,7% en peso (catalizador, etc.)
25. 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 tales como aldehidos, éter dimetílico, ácidos carboxílicos de punto superior de ebu-
30. llición, metano, o dióxido de carbono. El tiempo necesario



para que el 50% de metanol se convirtiera en ácido acético fué de 40 minutos.

5. Se obtuvo una gran reactividad aún a una presión parcial baja del monóxido de carbono aún bajando hasta 0,07 kgs/cm<sup>2</sup> o menos de presión parcial relativa.

Ejemplo 8

10. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 0,396 gramos de un compuesto de rodio que tenía la fórmula  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ , 57,5 g de una sustancia aceleratriz consistente en ioduro de metilo,  $CH_3I$ , y 215 g de una carga de alimentación de metanol que contenía un 10% en peso de éter dimetílico. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total de 70,30 kgs/cm<sup>2</sup> relativos, correspondiente a una presión parcial del monóxido de carbono de unos 49,21 kgs/cm<sup>2</sup> 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:

20. 82,4 % en peso de ácido acético  
3,6% en peso de ioduro de metilo  
14,0% en peso (catalizador, etc.)

25. 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 tales como aldehídos, 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 275 minutos.
- 30.



Este ejemplo demuestra el efecto de una carga de alcohol impura con éter en el alcohol. Así se demuestra que el producto alcohol-éter comercial de una planta de metanol no produce efecto perjudicial sobre la reacción.

5.

#### Ejemplo 9

Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,037 g de compuesto de rodio que tenía la fórmula  $Rh(CO)Cl/\overline{P}(C_6H_5)_3/2$ , 1,228 g de grupo coordinador adicional de trifenilfosfina, 28,8 g de una sustancia aceleratriz consistente 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 las concentraciones de equilibrio de los componentes de éster y agua en las condiciones de reacción empleadas. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono a una presión total relativa de 70,30  $kgs/cm^2$ , correspondiente a una presión parcial de monóxido de carbono de 52,73  $kgs/cm^2$  relativos 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 del reactor de aproximadamente 17,57  $kgs/cm^2$  relativos, correspondiente a una presión parcial de prácticamente cero del monóxido de carbono a causa de la reacción completa del mismo).

10.

15.

20.

25.

La distribución del producto de reacción que se obtiene tiene virtualmente la misma concentración de acetato de metilo y agua que la carga inicial; no obstante, el 60% en peso del metanol cargado en el reactor se convierte en ácido acético.

30.



- 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 reaccionara esencialmente todo el monóxido de carbono con el metanol y se convirtiera así en ácido acético fué de 90 minutos que corresponde a un rendimiento de espacio-tiempo de aproximadamente 2,0 moles de producto/litro de solución catalizadora/hora. La velocidad de conversión del monóxido de carbono cambia en un factor inferior a 2 sobre esta escala total de conversión. Se verá también que los parámetros de este y los demás ejemplos se obtiene cuando se emplea una velocidad suficientemente baja que permita el estudio del mecanismo de la reacción. No obstante, cuando las velocidades se aumentan a las de una instalación industrial, se mantiene la misma selectividad y conversión elevadas.

- Este ejemplo demuestra el concepto del procedimiento en un reactor de elaboración continua para producir ácido acético a partir de metanol al par que se mantienen chorros de reciclo de equilibrio del éster (acetato de metilo) y agua, resultando en una conversión neta de la carga de alimentación del metanol al producto ácido acético deseado al par que se mantienen las condiciones de dicho equilibrio.

Ejemplo 10

- Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,04 g de un compuesto de rodio que tenia la fórmula  $[(C_6H_5)_3P]_2RhCOCl$ , 51 g de sustancia aceleratriz consistente en ácido iodhídrico al 57%, 179 g de benceno como disolvente y 100 g de 1,4-buta



nodiol como carga de alimentación.

5. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono a una presión total de  $35,15 \text{ kgs/cm}^2$ , correspondiente a una presión parcial del monóxido de carbono de aproximadamente  $29,87 \text{ kgs/cm}^2$ , a la temperatura de reacción de  $195^\circ\text{C}$ . La reacción se llevó a cabo a una presión constante para obtener una solución que contenía la distribución de productos que sigue:

10. 32,3 % en peso de ácido adípico  
67,7% en peso (catalizador, etc.)

15. No se formaron en la reacción del dialcohol cantidades sensibles de subproductos tales como aldehídos, éter, ácidos carboxílicos de punto de ebullición superior, parafinas o dióxido de carbono. Así se añadió un grupo carbonilo en cada grupo de alcohol cuando se empleó el sistema catalizador para carbonilar di-alcoholes

#### Ejemplo 11

20. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,04 g de un compuesto de rodio que tenía la fórmula  $\left[ (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \right]_2 \text{RhCOCl}$ , 51 g de una sustancia aceleratriz consistente en ácido iodhídrico acuoso al 57%, 150 g de benceno como disolvente y 82 g de heptanol como carga de alimentación.

25. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total de  $35,15 \text{ kgs/cm}^2$ , correspondiente a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de aproximadamente  $29,87 \text{ kgs/cm}^2$  a la temperatura de reacción de  $175^\circ\text{C}$ . La reacción se llevó a cabo a una presión constante para obtener una solución  
30. que contenía la distribución que sigue de productos:



- 56 -

31,1 % en peso de ácido actánico

68,9% en peso (catalizador, etc)

5. No se formaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehídos, éteres, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, parafinas o dióxido de carbono.

Este ejemplo demuestra la capacidad del catalizador para carbonilar alcoholes de cadena larga.

Ejemplo 12

10. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 0,396 g de compuesto de rodio que tenía la fórmula  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ , 51 g de una sustancia aceleratriz consistente en ácido iodhídrico acuoso al 57%, 214 g de alcohol de isopropanol como carga de alimentación.

15. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total de  $35,15 \text{ kgs/cm}^2$ , correspondiente a una presión parcial de monóxido de carbono de aproximadamente  $28,12 \text{ kgs/cm}^2$ , a la temperatura de reacción de  $175^\circ C$ . La reacción se lleva a cabo a una presión constante para obtener una solución que contenía la distribución que sigue de productos:

79,4% en peso de ácido isobutírico

20,6% (catalizador, etc), en peso

25.

Ejemplo 13

30. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,037 gramos de un compuesto de rodio que tenía la fórmula  $Rh(CO)Cl \left[ P(C_6H_5)_3 \right]_2$ , 28,8 g de una sustancia aceleratriz consistente en ioduro de metilo,  $CH_3I$ , 72 g de ácido acético como disolvente y



167 g de metanol como carga de alimentación, que después de la equilibración es equivalente a aproximadamente la misma proporción de alcohol/éster de 3,4.

5. Se presionizó el reactor con monóxido de carbono a una presión total de  $35,15 \text{ kgs/cm}^2$ , correspondiente a una presión parcial del monóxido de carbono de aproximadamente  $17,57 \text{ kgs/cm}^2$  relativos a la temperatura de reacción de  $175^\circ\text{C}$ . La reacción se llevó a cabo a presión constante.

10. Según el criterio expuesto anteriormente, la distribución de producto se controla por medio de la proporción de carga de alcohol/éster después de la equilibración aún cuando la carga inicial contenga ácido orgánico y alcohol en lugar del éster preformado de los dos compuestos. Por consiguiente, la distribución de producto es una mezcla de productos de ácido y éster de acuerdo con la escala de proporción de alcohol/éster de 2 a 10.

15.

#### Ejemplo 14

20. Este ejemplo ilustra la preparación de catalizador empleando el Método A. Se preparó un catalizador sobre soporte sólido conteniendo un componente de rodio en dispersión sobre un soporte inerte del modo que sigue: Se disolvieron 2,37 g de cloruro de rodio trihidratado que tenía la fórmula  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , en 50 ml de agua como disolvente. La solución resultante se añadió a 30 g de un soporte consistente en carbón de gran área de superficie de malla 12-30.

25.

30. Se secó la mezcla a  $25^\circ\text{C}$  al aire por espacio de 8 a 16 horas y después se secó al vacío a  $110^\circ\text{C}$  por espacio de 8 a 16 horas. El catalizador se calcinó después



5. en nitrógeno a 275°C por espacio de 1 hora. El catalizador sobre el 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 del proceso de elaboración y sus resultados se exponen en la Tabla 1 junto con otros datos.

10. El efluente del reactor contiene 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 carbono y sustancia aceleratriz. La selectividad de conversión de alcohol al ácido carboxílico deseado y su éster fué de prácticamente el 100%. El análisis cromatográfico indicó que no tuvo lugar una producción sensible de subproductos tales como aldehídos, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición y/o alcoholes, metano o dióxido de carbono.

15. Cuando este experimentó se realizó en pruebas por separado con una cantidad molar equivalente de cloruro de cobalto, solo se obtuvieron proporciones insignificantes de ácido acético (junto con algunos ácidos superiores y ésteres).

#### Ejemplos 15-25

25. Se prepararon catalizadores en los Ejemplos 15-25 por el método A descrito anteriormente. Los resultados de evaluación para los catalizadores preparados a partir de una variedad de compuestos de rodio y con diversos soportes se indican en la Tabla 1, con las composiciones de los catalizadores y condiciones de reacción

30.



(AcAc en la Tabla 1 se refiere al acetilacetato).

Ejemplo 26

Este ejemplo ilustra la preparación de catalizador empleando el Método B. Un catalizador sobre soporte sólido que contenía componente de rodio en dispersión sobre un soporte inerte se preparó de la forma que sigue: Se disolvieron 0,6 g de cloruro de rodio trihidratado que tenía la fórmula  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  en 50 ml de ácido acético acuoso 3 M como disolvente. Se calentó la solución a 80 C y se burbujeó monóxido de carbono por la solución hasta que se obtuvo un color amarillo pálido. Después se enfrió la solución y se añadieron 5,0 ml de HI acuoso al 57% en peso a la solución de compuesto de rodio. Ulteriormente, se añadió la solución resultante que contenía el precursor de rodio y sustancia aceleratriz de halógeno a 25 g de un soporte que consistía en carbón de gran área de superficie de malla 12-30. Se secó al vacío la mezcla a 80°C durante 8 a 16 horas. El catalizador se precalentó después en nitrógeno a 200°C por espacio de 1 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 del proceso de elaboración y los resultados de la misma se indican en la Tabla 2 junto con otros datos.

30.

T A B L A I

Condiciones de Operación: Velocidad de alimentación moles/hora  
 $\text{CH}_3\text{OH}$  0,27  
 $\text{CH}_3\text{I}$  0,02  
 $\text{CO}$  0,50

Presión 1 atmósfera  
 Método A de Preparación del Catalizador

Ejemplo	Fuente de rodio	g.	Disolvente	ml	Composición del catalizador			Distribución del producto, % en peso				Temperatura, °C
					Malla	Soporte	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{OCH}_3)$	$\text{CH}_4$		
14	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,37	$\text{H}_2\text{O}$	50	12-30	Carbón BPL 100	66,00	0,98	14,11	15,48	205	
15	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6,3	$\text{H}_2\text{O}$	100	-	Kaiser KA-707 $\text{Al}_2\text{O}_3$	38,87	1,15	3,18	30,07	196	
16	$\sqrt{\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}}_2$	0,6	$\text{CH}_3\text{OH}$	25	10-20	Carbón activo	62,25	1,62	15,16	20,23	202	
17	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6,3	$\text{H}_2\text{O}$	100	-	Houdry S65- $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	71,28	0,64	0,44	20,47	205	
18	$(\text{R}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ *	1,0	$\text{CHCl}_3$	25	12-30	Carbón BPL 100	75,66	0,54	2,37	20,22	205	
19	$\text{Rh}(\text{Acac})_3$	1,87	MeOH	50	12-30	Carbón BPL 100	70,04	0,75	8,30	19,17	214	
20	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,0	$\text{H}_2\text{O}$	50	-	Carbón Columbia SXC	65,41	0,58	11,38	22,18	208	
21	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6,3	$\text{H}_2\text{O}$	150	4-6	Gel Davidson $\text{SiO}_2$	75,73	0,34	0,20	23,73	198	
22	$\text{RhI}_3$	3,8	0,1N NaOH	50	10-20	Gel de sílice	60,04	0,98	19,11	19,87	215	
23	$(\text{R}_3\text{P})_3\text{RhCl}$	1,35	$\text{CHCl}_3$	15	12-30	Carbón BPL	62,25	7,55	6,72	21,12	218	
24	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,37	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	100	12-30	Carbón BPL	81,55	0,35	6,69	9,62	197	
25	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3,15	$\text{H}_2\text{O}$	50	-	Harshaw MG 0601 $\text{MgO}$	73,36	0,05	0,83	25,76	200	

\* Indica el radical fenilo.

T A B L A I

Condiciones de Operación: Velocidad de alimentación moles/hora  
 CH<sub>3</sub>OH 0,27  
 CH<sub>3</sub>I 0,02  
 CO 0,50

Pr  
 Mé

Composición del catalizador

Ejemplo	Fuente de rodio	g.	Disolvente	ml	Malla	Soporte	
14	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2,37	H <sub>2</sub> O	50	12-30	Carbón BPL	30
15	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	6,3	H <sub>2</sub> O	100	-	Kaiser KA-701 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30
16	$\sqrt{\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}}_2$	0,6	CH <sub>3</sub> OH	25	10-20	Carbón activo	8,8
17	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	6,3	H <sub>2</sub> O	100	-	Houdry S65-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30
18	( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) <sub>2</sub> Rh(CO)Cl*	1,0	CHCl <sub>3</sub>	25	12-30	Carbón BPL	5
19	Rh(AcAc) <sub>3</sub>	1,87	MeOH	50	12-30	Carbón BPL	5
20	Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3,0	H <sub>2</sub> O	50	-	Carbón Columbia SXC	30
21	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	6,3	H <sub>2</sub> O	150	4-6	Gel Davidson-SiO <sub>2</sub>	30
22	RhI <sub>3</sub>	3,8	0.1N NaOH	50	10-20	Gel de sílice	30
23	( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) <sub>3</sub> RhCl	1,35	CHCl <sub>3</sub>	15	12-30	Carbón BPL	5
24	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2,37	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	100	12-30	Carbón BPL	30
25	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3,15	H <sub>2</sub> O	50	-	Harshaw Mg O601 MgO	30

\* Indica el radical fenilo.



imen  
ra

Presión 1 atmósfera  
Método A de Preparación del Catalizador



		Distribución del producto, % en peso				Temperatura, °C
		CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> CO(OCH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub> I	
	30	66,00	0,98	14,11	15,48	205
O <sub>3</sub>	100	35,57	1,15	3,18	30,07	196
	8,8	62,25	1,62	15,16	20,23	202
120	100	71,28	0,64	0,44	20,47	205
	5	75,66	0,54	2,37	20,22	205
	15	70,04	0,75	8,30	19,17	214
XC	30	65,41	0,58	11,38	22,18	208
	100	75,73	0,34	0,20	23,73	198
	40	60,04	0,98	19,11	19,87	215
	5	62,25	7,55	6,72	21,12	218
	30	81,55	0,35	6,69	9,62	197
50	50	73,36	0,05	0,83	25,76	200



Ejemplos 27-30

Se prepararon los catalizadores de los Ejemplos 27-30 por el Método B arriba descrito. En la tabla 2 se indican los resultados de evaluación de los catalizadores preparados a partir de una variedad de precursores de rodio y compuestos de halógeno y con varios soportes, con las composiciones catalizadoras y condiciones de la reacción.

5.

PAPIER 1000 10 10

T A B L A 2  
 Condiciones de operación: Velocidad de alimentación moles/hora  
 Presión 1 atmósfera  
 Método B de preparación del catalizador



Ejemplo	Composición del catalizador				Distribución del producto. % en peso				Temperatura °C			
	Fuente de rodio	Disolvente	ml	Malla	Soporte	Substancia aceleratriz de halógeno	ml	CH <sub>3</sub> OH		CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> CO(OCH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub> I
26	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,6 ácido acético	50	12-30	Carbón	HI acuoso al 57%	5,0	61,20	1,01	17,05	20,57	209
27	Rh( $\eta$ -P) <sub>2</sub> (CO)Cl*	0,6 etanol	50	10-30	Carbón activo	8 CH <sub>3</sub> I	1,0	66,57	0,52	14,5	18,32	210
28	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,8 Etanol:agua 1:1	40	10-30	Alúmina	4 Cal. 2·xH <sub>2</sub> O	3,0	57,75	0,99	19,43	22,03	218
29	RhI <sub>3</sub> (reciente)	1,8 0.1N NaOH	60	10-20	Gel. de sílice	HI acuoso al 57%	5,0	59,94	1,05	18,12	20,89	212
30	[Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub>	0,5 Etanol	40	10-30	Carbón BPL	HI acuoso al 57%	5,0	50,78	1,52	22,53	25,00	222

\* Indica el radical fenilo

T A B L A 2

Condiciones de operación: Velocidad de alimentación moles/hora

CH <sub>3</sub> OH	0,27
CH <sub>3</sub> I	0,02
CO	0,50

Composición del catalizador

Ejemplo	Fuente de rodio g	Disolvente	ml	Malla	Soporte	Su ha
26	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,6 ácido acético acuoso 3 M	50	12-30	Carbón	HI
27	Rh( $\bar{P}$ ) <sub>2</sub> (CO)Cl <sup>*</sup>	0,6 etanol	50	10-30	Carbón activo	8 CH
28	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,8 Etanol:agua 1:1	40	10-30	Alumina	4 Ca
29	RhI <sub>3</sub> (reciente)	1,8 0.1N NaOH	60	10-20	Gel de sílice	HI
30	$\sqrt{\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}}_2$	0,5 Etanol	40	10-30	Carbón BPL	HI

\*  $\bar{P}$  Indica el radical fenilo

14 MAR 1968

Presión 1 atmósfera  
 Método B de preparación del catalizador



N.º	Sustancia aceleratriz de halógeno	de ml	Distribución del producto, % en peso				Temperatura °C
			CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> CO(OCH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub> I	
25	HI acuoso al 57% en peso	5,0	61,20	1,01	17,05	20,57	209
70	6,8 CH <sub>3</sub> I	1,0	66,57	0,52	14,5	18,32	210
43	4,4 CaI <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	3,0 g	57,75	0,99	19,43	22,03	218
40	HI acuoso al 57% en peso	5,0	59,94	1,05	18,12	20,89	212
20	HI acuoso al 57% en peso	5,0	50,78	1,52	22,53	25,00	222

14 MAY 1969



Ejemplo 31

- Este ejemplo ilustra un método de preparación de catalizador. Se preparó un catalizador sobre soporte sólido que contenía un componente de rodio en dispersión sobre un soporte inerte de la forma que sigue: se disolvieron 3,0 g de nitrato de rodio dihidratado que tenía la fórmula  $Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$  en 50 ml de agua como disolvente. La solución resultante se añadió a 30 g de un soporte que consistía en cargón de gran área de superficie de malla 12-30.
- 5.
10. Se secó la mezcla a  $25^\circ C$  en aire durante 8 a 16 horas y después se secó al vacío a  $110^\circ C$  durante 8 a 16 horas. El catalizador se descompuso después térmicamente en nitrógeno a  $275^\circ C$  por espacio de 1 hora. El catalizador sobre soporte (10 ml) se cargó en un reactor vertical de cristal Pyrex de 457 mm de altura y 30 mm de diámetro. El lecho resultante de catalizador, 2 cm de profundidad, se cubrió con 100 ml de relleno inerte como precalentador. El proceso se llevó a cabo a una velocidad de alimentación (moles por hora) de  $CH_3OH$ , 0,27;  $CH_3I$ , 0,02; y  $CO$ , 0,50. La presión a la que los reactivos gaseosos se pusieron en contacto con el catalizador sobre soporte fue de 1 atmósfera a la temperatura de reacción de  $210^\circ C$ .
- 15.
- 20.
25. El efluente del reactor contenía el producto ácido carboxílico deseado, incluyendo el éster del producto ácido y carga de alcohol, agua y alcohol sin reaccionar, monóxido de carbono y sustancia aceleratriz. La selectividad de conversión del alcohol al ácido carboxílico deseado y su éster fue esencialmente del 100%.
30. El análisis cromatográfico indicó que no tuvo lugar una

producción sustancial de subproductos tales como aldehídos, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición y/o alcoholes, metano o dióxido de carbono.

La conversión obtenida en este ejemplo asciende a 17,7 g total de acetato/g. Rh/hr. (el acetato incluye ácido acético y el acetato de metilo que se convierte fácilmente en ácido). Se halló que el producto aislado daba el análisis siguiente en porcentaje en peso:

10.	Eter de metilo	0,6% en peso
	Metanol	49,6% en peso
	Ioduro de metilo	17,2% en peso
	Acetato de metilo	24,6% en peso
	Acido acético	3,0% en peso
15.	Agua	5,0% en peso

El 36% en peso de la carga de metanol alimentado en el reactor se convirtió en productos. Cuando se repitió el ejemplo anterior empleando la cantidad molar equivalente de 2,37 g de tricloruro de rodio trihidratado que tenía la fórmula  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  en lugar del trinitrato de rodio dihidratado, los resultados comparables fueron la producción de 8,4 g de acetato /g. Rh/hr. dando el producto aislado el siguiente análisis en porcentaje en peso.

25.	Eter de metilo	0,5 % en peso
	Metanol	66,0 % en peso
	Ioduro de metilo	15,5 % en peso
	Acetato de metilo	14,1 % en peso
	Acido acético	1,0 en peso
30.	Agua	2,9 % en peso



5. El quince por ciento en peso del metanol alimentado en el reactor se convirtió en productos. De modo similar, cuando el procedimiento de este ejemplo se modificó incluyendo 0,16 mol/hr de agua en la alimentación gaseosa se obtuvo una conversión de 13,2 g de acetato/g. Rh/hr.

10. Cuando se realizó este experimento en pruebas separadas con una cantidad molar equivalente de productos de descomposición de nitrato de cobalto, solo se obtuvieron pequeñas proporciones de ácido acético (junto con pequeñas cantidades de ácidos superiores y ésteres), mientras que el uso correspondiente de productos de descomposición de nitrato de rutenio demostró una productividad menor del 10% que los productos de descomposición de nitrato de rodio arriba citados.

15. Ejemplo 32

20. Este ejemplo ilustra otro método de preparación de catalizador. Se preparó un catalizador sobre soporte conteniendo un componente de rodio en dispersión sobre un soporte inerte del modo que sigue: se disolvieron 3,00 g de nitrato de rodio que tenía la fórmula  $Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$  en 50 ml de agua como disolvente. La solución resultante se añadió a 30 g de un soporte que consistía en carbón de gran área de superficie de malla 12-30.

25. La mezcla se secó a 25°C al aire durante 8 a 16 horas y después se secó al vacío a 110°C por espacio de 8 a 16 horas. Después se descompuso el catalizador, predominantemente a óxido de rodio, en nitrógeno a 275°C por espacio de media hora. Entonces se redujo

30.



5. el catalizador en hidrógeno a 300-350°C durante dos horas. El catalizador (10 ml) sobre soporte se cargó en un reactor vertical de cristal de Pyrex de 457 mm de altura por 30 mm de diámetro. El lecho resultante de catalizador 2 cm de profundidad, se cubrió con 100 ml de relleno inerte como precalentador. Las condiciones del proceso de elaboración son como las descritas en el Ejemplo 31.

10. El efluente del reactor contiene el producto de ácido carboxílico deseado, incluyendo el éster del producto ácido y carga de alcohol, agua y alcohol sin reaccionar, monóxido de carbono y sustancia aceleratriz. La selectividad de conversión de alcohol al ácido carboxílico deseado y su éster fué esencialmente del 100%. El análisis cromatográfico indica que no tuvo lugar una producción  
15. sensible de subproductos tales como aldehídos, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición y/o alcoholes, metano p dióxido de carbono.

20. La conversión obtenida en este ejemplo ascendió a 14,5 g de acetato/g. Rh/hr y se halló que el producto aislado daba el análisis que sigue en porcentaje en peso.

25.	Eter de metilo	0,4 % en peso
	Metanol	60,2 % en peso
	Ioduro de metilo	17,8 % en peso
	Acetato de metilo	16,6 % en peso
	Acido acético	1,5 % en peso
	Agua	3,5 % en peso

30. La cantidad del 22,8% en peso del metanol alimentado en el reactor se convirtió en producto

Ejemplo 33



- 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 mayores presiones del monóxido de carbono y temperaturas más elevadas. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,57 g de  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , con 3,81 g de yoduro como sustancia aceleratriz y 237 g de carga de alimentación de metanol. Se presionizó inicialmente el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total de 175,6 kgs/cm<sup>2</sup> relativos (140,6 kgs/cm<sup>2</sup> relativos de presión parcial del monóxido de carbono) a la temperatura de reacción de 195°C. Ocurrió una rápida descomposición del catalizador de cobalto a metal (desprendimiento). El análisis de la mezcla de reacción demostró que más de 60 moles % de carga de metanol se había convertido en éter dimetílico. También se produjo una considerable cantidad de agua y menos de 5 moles % de la carga de metanol se convirtió en acetato de metilo y ácido acético.

#### Ejemplo 34

- Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,037 g de un complejo de rodio que tenía la fórmula  $\text{RhCOCl} \left[ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_3$ , 18 g de agua, 33,6 g de una sustancia aceleratriz consistente en yoduro de potasio, KI (relación % I/Rh aproximadamente 143:1) 178,5 g de ácido acético como disolvente y 79 g de metanol como carga de alimentación.
- Ioduro de metilo, proporción en peso 19,1



- Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total de 70,30 kgs/cm<sup>2</sup> relativos, correspondiente a una presión parcial del monóxido de carbono de aproximadamente 56,24 kgs/cm<sup>2</sup> relativos a
5. 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 que sigue de productos:
- 89,6 % en peso de ácido acético
- 7,4 % en peso de yoduro de metilo
10. 3,0 % en peso (catalizador, etc).

- 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 tales como aldehídos, éter dimetílico, ácidos carboxílicos de punto de ebullición superior, metano o dióxido de carbono. El tiempo necesario para que el 50% del metanol se convirtiera en ácido acético fué de 137 minutos.
- 15.

- Quando se empleo bromuro de potasio o ácido bromhídrico en concentraciones molares equivalentes, se obtuvo un resultado similar. Este ejemplo demuestra el efecto de emplear un compuesto de bromuro o yoduro como fuente de sustancia aceleratriz de halógeno.
- 20.

#### Ejemplo 35

- Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,17 g de un compuesto de rodio que tenía la fórmula  $Rh(CO)Cl [As(C_6H_5)_3]_2$ , 28,8 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.
- 25.
- 30.

14 MAR 1962



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

- 86,1 % en peso de ácido acético
- 1,6 % en peso de yoduro de metilo
- 10. 12,3 % en peso (catalizador, etc.)

15. La selectividad a la formación del producto ácido carboxílico deseado fué superior al 95% con virtualmente un 100% de conversión de metanol. No se formaron cantidades sensibles de subproductos tales como aldehídos, éter dimetilico, 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 166 minutos.

20. Este ejemplo demuestra el efecto de la trifenilarsina como grupo coordinador comparada con los ejemplos 1 y 2.

#### Ejemplo 36

25. Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 1,037 g de un compuesto de rodio que tenía la fórmula  $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl} \left[ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_2$ , 28,8 g de un promotor consistente en yoduro de metilo,  $\text{CH}_3\text{I}$ , 178,5 g de ácido acético como disolvente y 79 g de metanol como carga de alimentación y 18 g de agua.

30. El reactor se presionizó con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total de  $70,30 \text{ kgs/cm}^2$



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

5.

- 89,12% en peso de ácido acético
- 0,56% en peso de ioduro de metilo
- 10,32% en peso (catalizador, etc.)

10.

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 tales como aldehídos, 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 124 minutos.

15.

Este ejemplo demuestra el efecto beneficioso de la velocidad de reacción al añadir agua al medio de la reacción.

20.

#### Ejemplo 37

Un reactor de elaboración discontinua se cargó con los ingredientes que siguen: 0,396 g de un compuesto de rodio que tenía la fórmula  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 51 g de una sustancia aceleratriz consistente en ácido iodhídrico acuoso al 57%, 150 g de benceno como disolvente y 100 g de fenol como carga de alimentación.

25.

Se presionizó el reactor con monóxido de carbono hasta alcanzar una presión total de  $35,15 \text{ kgs/cm}^2$ , correspondiente a una presión parcial del monóxido de carbono

30.



de 29,87 kgs/cm<sup>2</sup>, 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 que sigue de productos:

- 5.                   37,2% en peso de ácido benzoico  
                    62,8% en peso (catalizador, etc.)

No se formaron cantidades sustanciales de sub-productos tales como aldehidos, éter, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, o dióxido de carbono.

- 10.                  Este ejemplo demuestra la capacidad del sistema catalizador para carbonilar alcoholes aromáticos.

Ejemplo 38

- 15.                  Se cargó un reactor de elaboración discontinua con los ingredientes que siguen: 0,396 g de compuesto de rodio que tenía la fórmula  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ , 51 g de una sustancia aceleratriz consistente en ácido iodhídrico acuoso al 57%, 215 g de alcohol ter-butílico como carga de alimentación.

- 20.                  Se presionizó el reactor con monóxido de carbono a una presión total relativa de 35,15 kgs/cm<sup>2</sup>, correspondiente a una presión parcial relativa del monóxido de carbono de aproximadamente 28,12 kgs/cm<sup>2</sup> 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 que sigue de productos:

- 25.                               82,4% en peso de ácido piválico  
                                  17,6% en peso (catalizador, etc.)

- 30.                  No se formaron cantidades sustanciales de sub-productos tales como aldehidos, éteres, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición, parafinas o dióxido



14 MAYO 1969

de carbono.

Este ejemplo demuestra la capacidad del catalizador para carbonilar alcoholes terciarios.

Ejemplo 39

5. Se preparó un catalizador sobre soporte sólido que contenía un componente de rodio sobre soporte inerte de la forma que sigue: Se disolvieron 5 g de cloruro de rodio trihidratado que tenía la fórmula  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  en 150 ml de agua. A esta solución se añadieron 25 g de Tamiz molecular Linde 13 x. Después se incubó la solución tamiz a 25°C agitándola de vez en cuando por espacio de 64 horas. Se decantó la solución sobrenadante y se lavó el tamiz molecular intercambiado con rodio con cinco partes de 150 ml de agua destilada. El catalizador resultante se secó en horno al vacío (110°C) por espacio de 16 horas y después se calentó en nitrógeno a 275°C durante 1 horas. El catalizador contenía aproximadamente 1% de rodio.

20. El catalizador (10 ml) sobre soporte se cargó en un reactor vertical de cristal de Pyrex de 457 mm de alto por 30 mm de diámetro. El lecho resultante de catalizador, 2 cm de profundidad, se cubrió con 100 ml de relleno inerte como precalentador.

25. El reactor se mantuvo a 218°C y a una atmósfera de presión total. La carga del reactor era idéntica a la del Ejemplo 1. El gas efluente contenía la distribución de productos que sigue, según análisis mediante cromatografía de gas.

30.	$CH_3OH$	52,3% en peso
	$CH_3COOH$	1,0% en peso



$\text{CH}_3\text{CO}(\text{OCH}_3)$	18,1% en peso
$\text{CH}_3\text{I}$	18,2% en peso

Ejemplo 40

5. Cuando se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, pero con la sustitución de una proporción equimolar de bromuro de metilo por ioduro de metilo, se obtuvo una distribución similar del producto. No obstante, la velocidad de la reacción fué algo más lenta.

Ejemplo 41

10. Un catalizador sobre soporte con un contenido de componente de rodio y sustancia aceleratriz de halógeno en dispersión sobre un soporte inerte se preparó de la manera siguiente: Se disolvió una cantidad de 0,3 g de cloruro de rodio trihidratado que tenía la fórmula

15.  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en 115 ml de etanol. Se calentó la solución a  $60^\circ\text{C}$  y se burbujó monóxido de carbono a través de la solución hasta que se obtuvo un color amarillo pálido que indicaba la presencia de complejo monovalente. Después se enfrió la solución y se añadieron 20 ml de ácido iodhídrico

20. al 57% en peso a la solución del compuesto de rodio. Ulteriormente, la solución resultante se añadió a 20 ml de carbón activo (Pittsburg Activated Carbon Company). El exceso de disolvente se evaporó empleando un evaporador giratorio de vacío. El catalizador resultante se secó al vacío a  $60^\circ\text{C}$  durante 16 horas. Después se precalentó el catalizador en nitrógeno a  $200^\circ\text{C}$  por espacio de una hora.

25.

30. Se cargaron 10 ml del catalizador citado en un reactor vertical de cristal de Pyrex de 457 mm de altura y 30 mm de diámetro. El lecho resultante de catalizador, 2 cm de profundidad, se cubrió con 100 ml de relleno inerte.



5. te como precalentador. El proceso de elaboración se realizó a una velocidad de alimentación (moles por hora) de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 0,27;  $\text{CH}_3\text{I}$ , 0,02; y  $\text{CO}$ , 0,50. La presión a la que los reactivos gaseosos se pusieron en contacto con el catalizador sobre soporte fué de 1 atmósfera (presión parcial de  $\text{CO}$  aproximadamente 0,65 atm, equivalente a  $0,665 \text{ kgs/cm}^2$ ) a la temperatura de reacción de  $210^\circ\text{C}$ .

10. El efluente del reactor contenía el producto ácido carboxílico deseado, incluyendo el éster del producto ácido y alcohol de carga de alimentación, agua y alcohol sinreaccionar, monóxido de carbono y sustancia aceleratriz. La selectividad de conversión de alcohol al ácido carboxílico deseado y el éster fué esencialmente del 100%. El análisis cromatografico indicó que no  
15. ocurrió una producción sensible de subproductos tales como aldehídos, ácidos carboxílicos de punto superior de ebullición y/o alcoholes, metano o dióxido de carbono.

20. La conversión obtenida en este ejemplo ascendió a 27,0 g de total de acetato /g Rh/hora. (El acetato incluída ácido acético y acetato de metilo que se pueden convertir fácilmente en ácido acético). Se halló que el producto aislado daba el análisis que sigue en porcentaje en peso:

25. Eter de metilo 2,18  
alcohol de metilo 26,72  
ioduro de metilo 23,16  
acetato de metilo 27,46  
ácido acético 13,64  
30. agua 6,84

El 65% del metanol alimentado en el reactor se convirtió en productos.

5. Cuando se repitió el ejemplo anterior empleando cloruro de rodio en solución acuosa como impregnante sin tratamiento con monóxido de carbono y ácido hidrídico, los resultados comparables son la producción de 8,4 g de acetato/g.Rh/hr, dando el análisis en porcentaje en peso que sigue:

	Eter metílico	0,5
10.	alcohol metílico	66,0
	ioduro de metilo	15,5
	acetato de metilo	14,1
	acido acético	2,0
	agua	2,9

15. El 55 % en peso del metanol alimentado en el reactor se convirtió en productos.

Ejemplos 42-46

20. Se prepararon los catalizadores de los Ejemplos 42-46 por el procedimiento arriba descrito. En la Tabla I se indican los resultados de la evaluación de los catalizadores preparados a partir de una variedad de precursores y compuestos de halógeno y con varios soportes, con las composiciones del catalizador y condiciones de la reacción.

25.

30.

T A B L A 3

Condiciones de operación: velocidad de alimentación, moles/hora

CH<sub>3</sub>OH 0,27  
CH<sub>3</sub>I 0,02  
CO 0,50

Presión 1 atmósfera  
Método B de preparación de catalizador

Composición del catalizador

Ejemplo	Fuente de Rodio	g	Disolvente	ml Malla	Soporte	Cantidad aceleratriz de halógeno ml	Distribución del producto, % en peso				Temperatura °C
							CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> CO(OCH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub> I	
42	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,6	Acido acético acuoso 3M	50	12-30 Carbón	5,0	61,20	1,01	17,05	20,57	209
43	Rh(5P) <sub>2</sub> (CO)Cl <sup>*</sup>	0,6	Etanol	50	10-30 Carbón activo do	1,0	66,57	0,52	14,5	18,32	210
44	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,8	Etanol/agua 1:1	40	10-30 Alúmina	3,0	57,75	0,99	19,43	22,03	218
45	RhI <sub>3</sub> (reciente)	1,8	0.1N NaOH	60	10-20 Gel de sílice	5,0	59,94	1,05	18,12	20,89	212
46	Rh(CO) <sub>2</sub> Cl <sup>*</sup> /2	0,5	Etanol	40	10-30 Carbón activo	5,0	50,78	1,52	22,53	25,00	222

\* Indica el radical fenilo.



T A B L A 3

Condiciones de operación: velocidad de alimentación, moles/hora

CH<sub>3</sub>OH 0,27

CH<sub>3</sub>I 0,02

CO 0,50

Composición del catalizador

Ejemplo	Fuente de Rodio	g	Disolvente	ml	Malla	Soporte	g	Estado de halógeno
42	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,6	Acido acético acuoso 3M	50	12-30	Carbón	25	acuo
43	Rh( $\bar{a}$ <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> (CO)Cl*	0,6	Etanol	50	10-30	Carbón activa do	8	I <sub>3</sub>
44	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,8	Etanol/agua 1:1	40	10-30	Alumina	43	I <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O
45	RhI <sub>3</sub> (reciente)	1,8	0.1N NaOH	60	10-20	Gel de sílice	48	acuo
46	$\sqrt{\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}}_2$	0,5	Etanol	40	10-30	Carbón BPL	20	acuo

\*  $\bar{a}$  Indica el radical fenilo.

3  
menta

Presión 1 atmósfera  
Método B de preparación de catalizador



g	Sustancia aceleratriz de halógeno	ml	Distribución del producto, % en peso				Temperatura °C
			CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> CO(OCH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub> I	
25	HI acuoso al 57% en peso	5,0	61,20	1,01	17,05	20,57	209
8,8	CH <sub>3</sub> I	1,0	66,57	0,52	14,5	18,32	210
43,4	CaI <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	3,0 g	57,75	0,99	19,43	22,03	218
48	HI acuoso al 57% en peso	5,0	59,94	1,05	18,12	20,89	212
20	HI acuoso al 57% en peso	5,0	50,78	1,52	22,53	25,00	222



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de Patentes presentadas en Norteamericana números: 628.581 de 5 de abril de 1967; 701.636 de 30 de enero de
10. 1968; 701.637 de 30 de enero de 1968; y 701.639 de 30 de enero de 1968, acogiéndose 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 veinte
15. años en España sobre: " PROCEDIMIENTO DE CARBONILACION PARA LA PRODUCCION DE ACIDOS CARBOXILICOS Y SUS ESTERES", caracterizándose por lo siguiente:
- I.- Procedimiento de carbonilación para la producción de ácidos carboxílicos y sus ésteres, a partir
20. de reactivos elegidos del grupo consistente en compuestos de alquilo que tienen n átomos de carbono, en los que n es un número de 1 a 20 átomos de carbono, y compuestos de arilo que tienen n átomos de carbono, en los que n es un número entero del 6 al 20, eligiéndose además dichos
25. 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, el éster del alcohol que tiene n átomos de carbono con el citado ácido, y mezclas de los mismos, caracterizado porque se
30. pone en contacto el citado reactivo con monóxido de carbono



no en presencia de un componente de rodio 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. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de una solución que contiene dicho componente de rodio.

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

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

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la presión parcial del monóxido de carbono es de 0,07 a 1.054,6 kgs/cm<sup>2</sup> relativos.

20. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la presión parcial del monóxido de carbono es de 0,35 a 21,09 kgs/cm<sup>2</sup> relativos.

25. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la presión parcial del monóxido de carbono es de 0,7 a 70,30 kgs/cm<sup>2</sup> relativos.

30. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la obtención 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 de por lo menos un miembro del grupo con



1969

5. sistente en metanol, acetato de metilo, éter dimetilico y ioduro de metilo preferentemente metanol, con monóxido de carbono, en presencia de una solución que contiene compuesto de rodio y con preferencia agua y ácido acético y una sustancia aceleratriz elegida del grupo consistente en bromo, iodo y compuestos de dicho halógeno a una temperatura de 50° a 300° C.

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

15. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 9, caracterizado porque los reactivos se ponen en contacto en forma de vapor a la temperatura de 50° C a 500° C.

20. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, 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 dimetilico, y ioduro de metilo preferentemente metanol, agua y acetato de metilo con monóxido de carbono, en presencia de un catalizador soportado que comprende un componente de rodio 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 de 50° a 500° C.

30. 12.- Procedimiento según cualquiera de las



5. reivindicaciones 1 y 9-11, caracterizado porque se pone en contacto el reactivo en forma de vapor con monóxido de carbono en presencia de un catalizador soportado que comprende los productos de descomposición de nitrato de rodio en dispersión sobre un soporte o vehículo.
- 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 9-11, caracterizado porque se pone en contacto la carga de reactivo en fase vapor en presencia de un catalizador compuesto esencialmente por óxido de rodio sobre un soporte o vehículo.
10. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 9-13, caracterizado porque la presión parcial del monóxido de carbono es de 0,007 a 1.054,6 kgs/cm<sup>2</sup> absolutos.
15. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 9-13, caracterizado porque la presión parcial del monóxido de carbono es de 0,35 a 211 kgs/cm<sup>2</sup> absolutos.
20. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 9-13, caracterizado porque la presión parcial del monóxido de carbono es de 0,70 a 49,21 kgs/cm<sup>2</sup> absolutos.
25. 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 9-13, caracterizado porque el precursor al componente de rodio se elige del grupo consistente en compuestos de rodio, complejos de rodio y metal de rodio.
30. 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 9-13, caracterizado porque dicho componente de rodio es óxido de rodio.



- 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9-13, caracterizado porque dicho vehículo o soporte es carbón.
5. 20.- Procedimiento cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha sustancia aceleratriz se elige del grupo consistente en iodo y compuestos del mismo.
10. 21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-19, caracterizado porque dicha sustancia aceleratriz es un ioduro de alquilo en el que el radical alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
15. 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la producción de una elevada 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. 23.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-21, caracterizado porque para la producción de una elevada proporción de éster con relación a ácido, la reacción se lleva a cabo con una proporción del alcohol con relación al éster de 10 a 10.000.
25. 24.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-21, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo con una proporción del alcohol al éster de 0,001 a 10.000.
30. 25.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el monóxido de carbono se suministra con una mezcla gaseosa que contiene 1 mol % a 99,9 moles % de monóxido de carbono, eligiéndose el resto de dicha mezcla gaseosa del grupo consis-



tente en nitrógeno, gases nobles, hidrógeno, dióxido de carbono, agua e hidrocarburos parafínicos que tengan de 1 a 4 átomos de carbono.

5. 26.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-16, caracterizado porque dicho componente de rodio es un haluro de rodio.

27.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-16, caracterizado porque dicho componente de rodio es un haluro de rodio carbonilo.

10. 28.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-16, caracterizado porque dicho componente de rodio es tricloruro de rodio.

15. 29.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-16, caracterizado porque dicho componente de rodio es un complejo de fosfina de arilo de rodio.

20. 30.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-16, caracterizado porque dicho componente de rodio contiene monóxido de carbono y al menos un grupo coordinador de halógeno elegido del grupo consistente en cloro, bromo y yodo, y al menos dos grupos coordinadores elegidos del grupo consistente en derivados de fósforo, arsénico y antimonio que tienen radicales arilos de 6 a 18 átomos de carbono.

25. 31.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la obtención del catalizador de rodio soportado, se prepara una solución de un componente de rodio elegido del grupo consistente en metal de rodio, haluro de rodio o un hidrato del mismo, óxido de rodio, y haluro de rodicarbonilo, tales como rodio metálico, triioduro de rodio, tricloruro de rodio tri

30.



hidratado, un óxido de rodio y cloruro de rodicarbonilo; se pone el rodio en solución en contacto con un componente de monóxido de carbono y un componente haluro, eligiéndose dicho componente haluro del grupo consistente en bromo, iodo y compuestos del mismo para proporcionar una solución de un complejo de rodio; se impregna la solución de rodio sobre un vehículo o soporte, con preferencia carbón, y se seca el producto resultante.

5.

32.- Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado porque se prepara primero una solución que contiene haluro del componente de rodio, poniendo después el rodio en solución en contacto con el componente de monóxido de carbono.

10.

33.- Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado porque se prepara primero una solución del componente de rodio que contiene grupo coordinador de carbonilo y después se pone en contacto el rodio en solución con el componente de monóxido de carbono.

15.

34.- Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado porque el complejo final de rodio comprende esencialmente como grupo coordinadores partes de carbonilo y de haluro.

20.

35.- Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado porque el rodio en el complejo final de rodio se halla al menos en parte en estado monovalente.

25.

36.- Procedimiento de carbonilación para la producción de ácidos carboxílicos y sus ésteres, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los dibujos adjuntos.

30.

Esta Memoria consta de ochenta y cinco hojas



escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

MONSANTO COMPANY.

14 MAYO 1969

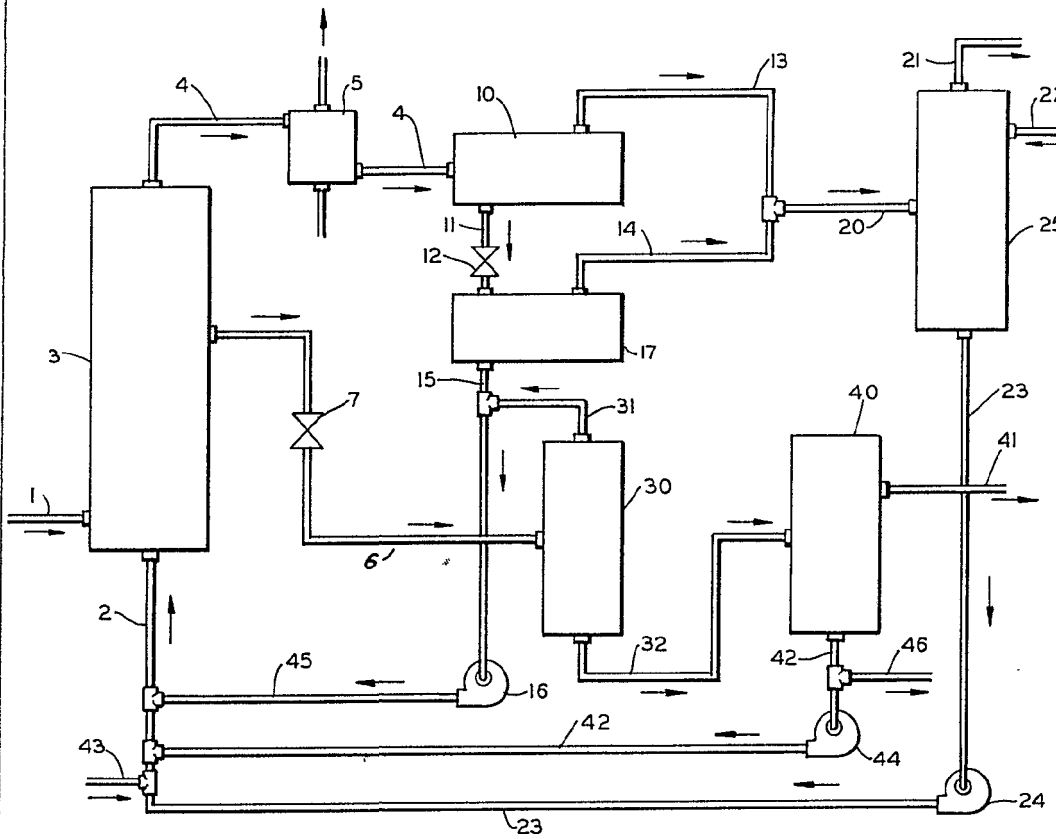
J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
e. p. Firmado: F. Hernández Ruiz



14 MAYO 1969

# ESCALA VARIABLE

Fig. 1



Madrid 14 MAYO 1969

L. GOMEZ ACEPO Y MOLEKY  
D.º. Firmado: F. Hernández Rula

10  
14 MAYO 1969  
MAYO 1969  
MAYO 1969

# ESCALA VARIABLE

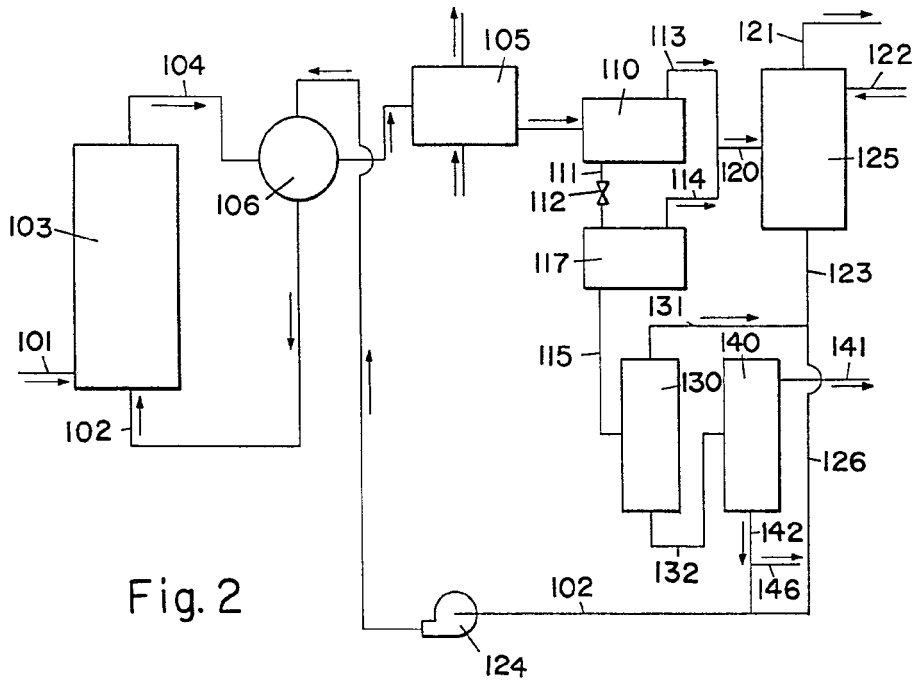


Fig. 2

14 MAYO 1969

Madrid

J. GOMEZ AGUILAR Y CA  
Firmador E. Hernández de Sola