



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO OXALICO Y SUS ESTERES ALQUILLICOS", a favor de la firma italiana MONTEDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido oxálico y sus ésteres.

5. En particular este invento se refiere a un procedimiento catalítico para la preparación de ácido oxálico y sus esteres mediante reacción oxidativa en fase líquida de monóxido de carbono y alcoholes o agua con oxígeno en presencia de sistemas redox.

10. El ácido y ésteres oxálicos son compuestos importantes que tienen conocida y amplia posibilidad de aplicación de notable interés comercial. En efecto, puede utilizarse ácido oxálico en la industria textil

como agente auxiliar para el "stripping" en la tintura de la lana, como agente blanqueador para fibras naturales, como agente decapante de superficies metálicas, especialmente del cobre; en la industria puede utilizarse como agente de deshidrogenación en reacciones de condensación, etc.

5.

Por último, los ésteres son disolventes conocidos como, por ejemplo, el éster dietílico para la celulosa.

10.

Se conoce la preparación de ésteres oxálicos mediante reacción oxidativa de monóxido de carbono y alcoholes monobásicos con oxígeno y también quinonas, de preferencia en un medio sustancialmente anhidro debido a la presencia de sustancias deshidratantes y

15.

catalizados mediante sistemas redox constituidos, usualmente, por el metal finamente subdividido o por sales o complejos solubles (citratos, quelatos) de un metal noble del grupo Pt, como Pd, U, Os, o por una sal y/o complejo de otro metal más electropositivo que los precedentes, como Fe, Co, Ni, Cu, Mn, etc., como cloruros, acetatos, etc., con diversos estados oxidativos.

20.

La reacción se lleva a cabo, de preferencia, en presencia de co-catalizadores y/o agentes acomplejantes constituidos por sales solubles de metales alcalinos (LiCl, KCl, etc.).

25.

Sin embargo, los procedimientos de este tipo, debido a la originación contemporánea de reacciones secundarias que conducen a la formación de carbonatos, CO₂, ésteres (acetatos, formatos, etc.), no pueden consi-

derarse totalmente satisfactorios desde un punto de vista comercial debido a los bajos rendimientos y a las operaciones relativamente costosas de separación, purificación etc.

5. Por otra parte, también los otros procedimientos del arte, por ejemplo aquellos que se basan en la deshidrogenación de formiato sódico sucesivamente transformado en oxalato de calcio acidificado, etc., o en la oxidación de propileno con HNO_3 catalizado con Fe, Cr, etc., no proporcionan mejores resultados, implicando considerables dificultades tecnológicas y operativas que los hacen menos aceptables, especialmente para producciones a escala comercial.
- 10.

- Así pues, un objeto del presente invento consiste en proporcionar un procedimiento sencillo y económico para preparar ácido oxálico y sus ésteres alquílicos, exento de los inconvenientes del arte y en particular apto para proporcionar elevados rendimientos y pureza de los productos y que representa un progreso efectivo con respecto al arte.
- 15.
- 20.

- Estos y otros objetos, que con mayor claridad aparecerán a los expertos en el arte a partir de la descripción que sigue, se obtienen, según este invento, mediante un procedimiento para la preparación de ácido oxálico y de sus ésteres alquílicos, que se basa en la oxidación en fase líquida de CO y H_2O o alcoholes alquílicos monofuncionales con oxígeno y/o un gas que lo contenga, en presencia de un sistema catalítico del tipo redox a base de sales de Pd (II), sales de un
- 25.

- metal mas electropositivo que el Pd, con, por lo menos, dos estados oxidativos y, opcionalmente, sales de metales alcalinos y caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de cantidades co-catalíticas de, por lo menos, una base R_3N en donde los grupos R, iguales o distintos entre sí, se eligen entre H y los radicales alquílicos con 1 a 10 átomos de carbono.

10. Este invento debe considerarse tanto más sorprendente por cuanto representa una notable superación de un perjuicio existente en el arte, el cual es sustancialmente explícito con respecto a lo perjudicial de la presencia de bases en la carboxilación oxidativa en la que se basa la reacción considerada; un perjuicio que, obviamente, habrá disuadido a los expertos en el arte a ulteriores indagaciones en este sentido.

15. El ácido o ésteres oxálicos se obtienen, por consiguiente, por reacción de monóxido de carbono y oxígeno en fase acuosa o alcohólica en presencia del sistema catalítico antes descrito.

20. En calidad de sales de Pd (II) pueden utilizarse sales solubles tales como haluros, sulfatos, nitratos, etc., de preferencia cloruros, pero también es posible utilizar Pd (cero-valente).

25. Las sales apropiadas de metales alcalinos son LiCl, NaCl, KCl, etc., y, de modo análogo, los metales usuales más electropositivos que el Pd y que poseen, por lo menos, dos estados oxidativos son Co, Fe, Ni, de preferencia Cu, en forma de sales solubles tales como los haluros, etc.

- En cuanto a la base R_3N , ésta está constituida por aminas primarias, secundarias, terciarias o sus mezclas, en donde el radical alquílico R contiene hasta 10 átomos de carbono, pero de preferencia es amoníaco con $R=H$.
- 5.

Los alcoholes apropiados son metanol, etanol, etc.

- La concentración de sal de paladio en la masa reaccional está comprendida entre 0,0001 y 1,0 moles/litro de masa reaccional.
- 10.

La concentración del metal más electropositivo que el paladio oscila entre 0,01 y 1,0 moles/litros de masa reaccional.

- La relación molar entre el metal más electropositivo que el paladio y la amina debe estar comprendida entre 1:1 y 1:5.
- 15.

La amina puede introducirse en el sistema catalítico en forma de complejos con el metal más electropositivo que el Pd, de preferencia con Cu.

- La temperatura de reacción utilizable oscila entre 20° y alrededor de 100° C, de preferencia de 20° a unos 60° C.
- 20.

A temperaturas más elevadas decrece la selectividad.

- Los tiempos de la reacción pueden variar dentro de una amplia gama, dependiendo de la temperatura y presión utilizadas.
- 25.

Las gamas de presión útiles van de 10 a unas 150 atmósferas absolutas, estando comprendida dentro de

una amplia gama la composición de los gases, CO y O₂.

El empleo de aire y/o O₂ en mezcla con gases inertes es compatible.

5. El empleo de la amina como co-catalizador permite obtener mayores rendimientos que cuando está ausente.

10. Sin embargo, la concentración de la amina debe mantenerse dentro de la gama antes citada, que resulta discriminante para la eficacia del procedimiento. En efecto, en presencia de concentraciones de aminas que excedan la gama antes indicada decrece primero la formación de oxalato con formación de sub-productos tales como R-NH-COOCH₃, hasta que no se obtiene ninguna reacción con concentraciones de aminas superiores a 5-10 molar.

15. El producto de reacción puede separarse fácilmente del disolvente y del catalizador por destilación, etc., según técnicas convencionales.

20. El residuo de la destilación que contiene el sistema catalítico puede utilizarse para ulteriores reacciones sin regeneración, siempre que se adicionen previamente pequeñas cantidades de aminas.

25. El invento, debido a las condiciones operativas más blandas, se presenta como particularmente ventajoso.

Otra ventaja consiste en la selectividad particular frente a los productos deseados, lo que es posible mediante el sistema catalítico aquí descrito.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilus-

trar mejor el presente invento industrial, sin que impliquen limitación del mismo.

Los ejemplos 1, 2, 3, 5, 9 y 13 incluyen también comparaciones con el arte mas pertinente.

5. EJEMPLO 1

En una autoclave de acero inoxidable de 100 cc se introdujeron 20 cc de metanol, 0,07 g de PdCl_2 , 0,5 g de CuCl_2 , 0,037 g de LiCl , 0,2 g de NH_3 .

10. Luego se adicionaron 100 atm. de CO y 20 atm. de O_2 , se llevó la temperatura a 60°C y se mantuvo durante 4 horas.

15. Se destiló el producto bruto de reacción con lo que se obtuvo 2,3 g de oxalato de metilo (punto de ebullición = $65-67^\circ\text{C}/12\text{mm}$ de Hg; punto de fusión = 53°C). Rendimiento sobre el CO reaccionado : 90%.

Bajo las mismas condiciones, en ausencia de NH_3 , se obtuvieron 0,23 g de oxalato de metilo.

20. Bajo las mismas condiciones, pero en presencia de 0,7 g de NH_3 ($\text{NH}_3/\text{Cu} = 11$), se obtuvieron 0,4 g de oxalato de metilo.

EJEMPLO 2

25. La misma mezcla reaccional del ejemplo precedente se hizo reaccionar, bajo las mismas condiciones del ejemplo 1, a 40°C y durante 4 horas, con lo que se obtuvo 1,4 g de oxalato de metilo. Rendimiento sobre CO reaccionado : 95%.

Bajo las mismas condiciones, en ausencia de NH_3 , se obtuvo 0,09 g de oxalato de metilo.

EJEMPLO 3

Operando bajo las mismas condiciones del ejemplo 1 se hizo reaccionar la misma mezcla reaccional

a 20°C durante 4 horas, obteniéndose 1,0 g de oxalato de metilo. Rendimiento sobre CO reaccionado : 95%.

En ausencia de NH_3 solo se obtuvieron vestigios de oxalato de metilo (0,005 g).

5. EJEMPLO 4

Se hizo reaccionar la misma mezcla reaccional, bajo las mismas condiciones del ejemplo 1, en una autoclave de 1 litro, equipada con un vial de vidrio, a 20°C durante 23 horas, con lo que se obtuvo 3,4 g de oxalato de metilo.

10.

Rendimiento sobre CO reaccionado : 95%.

EJEMPLO 5

Se introdujeron en una autoclave de 100 cc 20 cc de metanol, 0,07 g de PdCl_2 , 0,5 g de CuCl_2 , 0,037 g de LiCl y 0,5 g de 1-hexilamina. A continuación se cargaron 100 atm. de CO y 20 atm. de oxígeno y luego se llevó la temperatura a 60°C y se mantuvo a dicho valor durante 4 horas.

15.

Se destiló el producto bruto de reacción, con lo que se obtuvo 0,83 g de oxalato de metilo, Rendimiento sobre CO reaccionado: 85%.

20.

Bajo las mismas condiciones, en ausencia de hexilamina, se obtuvieron 0,23 g de oxalato de metilo.

EJEMPLO 6.

Operando bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 4, pero utilizando trietilamina en lugar de 1-hexilamina, se obtuvieron 0,88 g de oxalato de metilo. Rendimiento sobre CO reaccionado : 85%.

25.

EJEMPLO 7

En una autoclave de 100 cc se introdujeron 20 cc de metanol, 0,07 g de PdCl_2 , 0,5 g de CuCl_2 , 0,037 g de LiCl y 0,2 g de NH_3 .

5. Después de cargarse 50 atm. de CO y 10 atm. de oxígeno se llevó la temperatura a 40°C y se mantuvo a este valor durante 4 horas. Con la destilación se obtuvieron 0,70 g de oxalato de metilo.

Rendimiento sobre CO reaccionado : 90%.

10. EJEMPLO 8

En una autoclave de 100 cc se introdujeron 20 cc de metanol, 0,07 g de PdCl_2 , 0,5 g de CuCl_2 , 0,037 g de LiCl y 0,2 g de NH_3 .

15. A continuación se cargaron 100 atm. de CO, se llevo la temperatura a 40°C y se alimentaron durante 4 horas 15 atm. de O_2 en cantidades de 5 atm. cada vez.

Con la destilación se obtuvo 1,34 g de oxalato de metilo.

Rendimiento sobre CO reaccionado : 90%.

20. EJEMPLO 9

En una autoclave de 100 cc se introdujeron 20 cc de etanol, 0,07 g de PdCl_2 , 0,5 g de CuCl_2 , 0,037 g de LiCl y 0,2 g de NH_3 .

25. Después de elevarse la temperatura a 40°C se introdujeron en la autoclave 100 atm. de CO y 20 atm. de O_2 . Al cabo de 4 horas se obtuvo, con la destilación de la mezcla reaccional, 1,05 g de oxalato de etilo.

En ausencia de NH_3 no pudo obtenerse oxalato de etilo.

EJEMPLO 10

En una autoclave de 1 litro, equipada con un vial de vidrio, se introdujeron 20 cc de metanol, 0,07 g de PdCl_2 , 0,5 g de CuCl_2 y 0,2 g de NH_3 .

5. A continuación se cargaron 100 atm. de CO y 20 atm. de oxígeno, se llevó la temperatura a 40°C y se mantuvo a este valor durante 4 horas.

La destilación del producto bruto de reacción dió 2,47 g de oxalato de metilo. Rendimiento sobre CO reaccionado : 85%.

10.

EJEMPLO 11

En una autoclave de 100 cc se introdujeron 20 cc de metanol, 0,07 g de PdCl_2 , 0,037 g de LiCl y 0,6 g de $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_3$ complejo. Luego se adicionaron 100 atm. de CO y 20 atm. de O_2 , se llevo la temperatura a 40°C y se mantuvo a este valor durante 4 horas. La destilación del producto bruto de reacción dió 2,66 g de oxalato de metilo. Rendimiento sobre CO reaccionado: 90%.

15.

20. EJEMPLO 12

Operando bajo las mismas condiciones del ejemplo 11, pero utilizando, en lugar de PdCl_2 , 1,0 g de Pd sobre carbón al 5%, se obtuvo 1,78 g de oxalato de metilo. Rendimiento sobre CO reaccionado : 90%.

25. EJEMPLO 13

En una autoclave de 100 cc se introdujeron 20 cc de metanol, 0,07 g de PdCl_2 , 0,037 g de LiCl , 0,5 g de CuCl_2 y 0,15 g de sal sódica del ácido etilendiaminotetraacético. Luego, después de cargarse 100

atm. de CO y 20 atm. de oxígeno, se llevo la temperatura a 40°C.

No se produjo absorción de gas.

- La muestra así obtenida se trató en la forma usual y no se apreciaron vestigios de oxalato de metilo.
- 5.

= . =

N O T A

- Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 19339 A/75 del 17 de Enero de 1975.
- 10.

- 1.- Procedimiento para la preparación de ácido oxálico y sus ésteres alquílicos, mediante oxidación, en fase líquida, de CO y H₂O o alcoholes alquílicos monofuncionales con oxígeno y/o gases conteniendo oxígeno, en presencia de un sistema catalítico del tipo redox constituido por sales de Pd (II), sales de un metal más electropositivo que el Pd con, por lo menos, dos estados de oxidación y, opcionalmente, sales de metales alcalinos, caracterizado porque la citada reacción de oxidación catalizada se lleva a cabo en presencia de cantidades co-catalíticas de, por lo menos, una base que tiene la fórmula R₃N, en donde los grupos R, iguales o distintos entre sí, se eligen entre hidrógeno y radicales alquílicos con 1 a 10 átomos de carbono.
- 15.
- 20.
- 25.

2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el sistema cata-

lítico está constituido por una sal de Pd (II), una sal de un metal alcalino, una sal de un metal más electropositivo que el Pd y por una base R_3N , en donde R tiene el significado antes indicado, elegido, respectivamente y preferentemente, entre los haluros, nitratos y sulfatos de Pd (II), los haluros de Li, Na, K, los haluros de Cu, Co, Fe, Ni, amoníaco y/o aminas primarias, secundarias y alquílicas terciarias.

3. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el sistema catalítico está constituido preferentemente por $PdCl_2$, $CuCl_2$ y NH_3 .

4. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la base R_3N se utiliza según relaciones molares: sal más electropositiva que el Pd (II) : base R_3N comprendidas, de preferencia, entre 1:1 y 1:5.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se introduce la base R_3N en forma de un complejo con el metal más electropositivo que el Pd, de preferencia como un complejo con Cu.

6. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la concentración de la sal de Pd (II) está comprendida entre 0,0001 mol y 1 mol, y la concentración de la sal del metal más electropositivo que el Pd (II) está comprendida entre 0,01 y 1 mol por litro de masa reaccional.

7. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y alrededor de 100° C, de preferencia entre 20° y alrededor de 60° C.

8. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se lleva a cabo a presiones comprendidas entre 10 y alrededor de 150 atm. absolutas.

9. Procedimiento para la preparación de ácido oxálico y sus ésteres alquílicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 ENE. 1978

p.a.

o. p.

JAI ME TEERN

Firmado: JOSE L. MORAN