

444,608

29 ENE 1977



Int. Cl. C07C

PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: Case 1076/II.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ANHIDRIDOS DE
ACIDOS CARBOXILICOS.

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL INC., entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, New York, New York 10016,
EE.UU. de A.

Esta memoria se relaciona con la preparación de los anhí-
dridos de ácidos carboxílicos, más particularmente ácidos monocarbo-
xílicos, y especialmente los anhídridos de ácidos alcanóicos inferio-
res, tal como anhídrido acético, mediante carbonilación, así como la
5 preparación de yoduro o bromuro de acilo.

Esta solicitud, no obstante, trata de patentar un procedi-
miento para preparar anhídridos a partir de ácidos monocarboxílicos,
siendo objeto de otras solicitudes divisionales otro procedimiento
para preparar anhídridos y un procedimiento para preparar yoduro o
10 bromuro de acilo.



5 El anhídrido acético ha sido conocido durante muchos años como un producto químico industrial y se han utilizado grandes cantidades en la fabricación del acetato de celulosa. Ha sido producido habitualmente a escala industrial mediante la reacción de eteno y ácido acético. Es también conocido que el anhídrido acético puede ser producido mediante la descomposición del diacetato de etilideno, así como por la oxidación del acetaldehído, por ejemplo. Cada uno de estos procedimientos "clásicos" tiene bien conocidos inconvenientes y desventajas y la búsqueda de un procedimiento mejorado para la producción de anhídridos mediante la acción del monóxido de carbono sobre diversos reactivos (carbonilación) han sido descritas, por ejemplo, en las Patentes norteamericanas de Reppe y otros N° 2.729.561; 2.730.546 y 2.789.137. Sin embargo, tales proposiciones previas que implican reacciones de carbonilación han requerido la utilización de presiones muy altas. La carbonilación a presiones menores ha sido propuesta, pero como una ruta para la preparación del ácido acético. La Patente Francesa N° 1.573.130, por ejemplo, describe la carbonilación de metanol y mezclas de metanol con acetato de metilo en la presencia de compuestos de iridio, platino, paladio, ósmio y rutenio y en la presencia de bromo o yoduro bajo presiones más moderadas que las contempladas por Reppe y otros. Similarmente, la Patente Sud-Africana 68/2174 produce ácido acético a partir de los mismos reactivos utilizando un componente de rodio en combinación con bromo o yoduro. Más recientemente, Schultz (Patentes Norteamericanas n° 3.689.533 y 3.717.670) ha descrito un procedimiento en fase vapor para la producción del ácido acético empleando diversos catalizadores que comprenden un componente de rodio dispersado en un soporte. Nin-

10

15

20

25

30



guna de estas descripciones de carbonilación relativamente recientes, sin embargo, se refiere a o contempla la preparación del anhídrido acético u otros anhídridos de ácidos carboxílicos.

5 Es, por lo tanto, un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento mejorado para la fabricación de anhídridos de ácido carboxílico, especialmente anhídridos alcanoicos inferiores, tal como el anhídrido acético, en donde no son requeridas las altas presiones de la técnica
10 previa.

De acuerdo con esta invención, un haluro de acilo el cual es un yoduro o un bromuro, tal como el yoduro de acetilo, el cual puede ser producido apropiadamente mediante la carbonilación de un haluro de hidrocarbilo, especialmente un
15 haluro de alquilo inferior, el cual es un yoduro o un bromuro, tal como yoduro de metilo, se hace reaccionar con un éster de carboxilato, especialmente un alcanonato de alquilo inferior, o un éter de hidrocarbilo tal como un éter de alquilo inferior, para producir un anhídrido de ácido carboxílico, tal como un
20 anhídrido alcanoico inferior, y regenerar el haluro. De esta manera se puede preparar efectivamente el anhídrido acético haciendo reaccionar yoduro de acetilo con acetato de metilo. El yoduro de acetilo puede ser preparado, a su vez, mediante la reacción de yoduro de metilo con monóxido de carbono a presiones parciales de CO moderadas, siendo llevada a cabo esta
25 reacción de carbonilación en presencia de un catalizador de metal noble del Grupo VIII.

En las reacciones anteriores los yoduros pueden ser reemplazados por los correspondientes bromuros. De manera similar, otros anhídridos alcanoicos inferiores, es decir, anhí-
30



5 dridos de ácidos alcanóicos inferiores, tales como anhídrido propiónico, anhídridos butíricos y anhídridos valéricos, pueden ser producidos mediante la reacción de los correspondientes haluros de acilo, tales como yoduro de propionilo, bromuro de propionilo, los yoduros de butirilo, los bromuros de butirilo, etc., con un alcanato de alquilo inferior o un éter de alquilo inferior. Similarmente, otros anhídridos de ácido carboxílico, por ejemplo, los anhídridos de otros ácidos alcanóicos, tales como aquellos que contienen hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo, anhídridos caprílicos, anhídridos cápricos y anhídridos láuricos, o los anhídridos de ácidos monocarboxílicos aromáticos monocíclicos, tal como ácido benzoico, pueden ser producidos. Como en el caso de los anhídridos alcanóicos inferiores, estos anhídridos superiores se producen mediante la reacción del haluro de acilo correspondiente, tal como el yoduro de caprililo, bromuro de caprililo, yoduro de decanoilo, bromuro de decanoilo, yoduro de dodecanoilo, bromuro de dodecanoilo, bromuro de decailo, yoduro de benzoilo y similares, con ésteres apropiados, por ejemplo, alcanatos de alquilo que contengan hasta 11 átomos de carbono en el grupo alquilo y hasta 12 átomos de carbono en el grupo carboxilato o acilo, o ésteres de arilo, o éteres correspondientes, tales como caprilato de heptilo, caproato de nonilo, laurato de undecilo, benzoato de fenilo, éter de heptilo, éter de nonilo, éter de fenilo, y similares. En cada caso, como se describió anteriormente en conexión con los anhídridos alcanóicos inferiores, el haluro de acilo puede ser preparado fácilmente mediante haciendo reaccionar el correspondiente haluro de alquilo o arilo con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de metal noble del Grupo VIII para efectuar

10

15

20

25

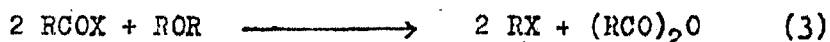
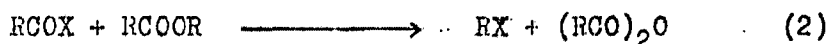
30



una reacción de carbonilación.

Se prefiere que los reactivos sean seleccionados de modo que el anhídrido resultante sea un anhídrido simétrico, es decir, que tenga dos grupos acilo idénticos, o sea, en donde R en las ecuaciones (1) y (2) ó (1) y (3) es el mismo en cada caso, pero está dentro del alcance de la invención producir anhídridos no simétricos o mezclados y esto puede ser efectuado fácilmente mediante la utilización de diferentes combinaciones de reactivos, por ejemplo, mediante la utilización de compuestos que tengan diferentes grupos R en las reacciones anteriores, como será obvio para las personas experimentadas en la técnica.

Las reacciones descritas anteriormente se pueden expresar como sigue:



en donde R es un radical hidrocarbilo, el cual puede ser, por ejemplo, un alquilo saturado de 1 a 11 átomos de carbono, o un arilo monocíclico, por ejemplo, fenilo, o un alcarilo, por ejemplo, bencilo. R es preferiblemente un alquilo inferior, es decir, un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, i-butilo y t-butilo; y X es I o Br. El radical hidrocarbilo puede ser sustituido con sustituyentes que sean inertes en las reacciones de la invención.

Los haluros de alquilo más volátiles y los haluros de acilo y éter o éster no reaccionados de la mezcla del producto final pueden ser extraídos fácilmente, como por destilación, para su reciclaje, y el rendimiento neto del producto es



5
10
15
20
25
30

sustancialmente el deseado anhídrido carboxílico exclusiva-
mente. En el caso de la reacción en fase líquida, la cual se
prefiere, los compuestos orgánicos son separados fácilmente
del metal noble catalizador, como por destilación. Se ha des-
cubierto que el procedimiento puede no solo ser llevado a ca-
bo en dos etapas de reacción, es decir, una primera etapa en
donde el haluro de hidrocarbilo es carbonilado en presencia
de un catalizador de metal noble del Grupo VIII y una segun-
da etapa en donde el producto de la carbonilación (haluro de
acilo) reacciona con el éster o éter, sino que las dos etapas
pueden ser combinadas ventajosamente en una zona de reacción
única a la cual son alimentados el monóxido de carbono, el
éster o éter, el haluro de hidrocarbilo y el metal noble ca-
talizador de tal manera que el procedimiento pueda ser lleva-
do a cabo, en efecto, en una sola etapa. En las reacciones
descritas anteriormente no se produce agua y se emplean reac-
tivos anhidros o sustancialmente anhidros, ya que es importan-
te operar bajo condiciones sustancialmente anhidras.

De esta manera, cuando se produce el haluro de aci-
lo por carbonilación y el procedimiento es llevado a cabo en
dos etapas, se hace reaccionar en una primera zona de reacción
a un haluro de hidrocarbilo, por ejemplo, yoduro de metilo,
y monóxido de carbono en presencia de un catalizador de metal
noble del Grupo VIII para producir un haluro de acilo, por
ejemplo, yoduro de acetilo, el cual es entonces transferido a
una segunda zona de reacción y el haluro de acilo se hace reac-
cionar allí con el éster, por ejemplo, un éster alcanóico in-
ferior, o un éter hidrocarbílico, por ejemplo, un éter de
alquilo inferior, para obtener como producto anhídrido carbo-
xílico y para regenerar haluro de hidrocarbilo. El haluro de



5 hidrocárbilo es separado entonces del producto anhídrido, como por destilación, y reciclado a la zona de reacción de la primera etapa para la carbonilación, siendo reciclado también el haluro de acilo y el éster o éter no reaccionados, recuperándose el anhídrido carboxílico como el único producto neto.

10 Al efectuarse la reacción entre el haluro de hidrocárbilo y el monóxido de carbono son apropiadas temperaturas en una gama amplia, por ejemplo, de 20 a 500°C, pero preferiblemente se emplean temperaturas de 100 a 350°C y las temperaturas más preferidas caen generalmente en la gama de 125 a 250°C. Se puede utilizar temperaturas inferiores a las mencionadas, pero ellas tienden a conducir a velocidades reducidas de reacción, y también se pueden emplear temperaturas
15 superiores, pero no hay ventajas particulares en su utilización. El tiempo de reacción no es un parámetro del proceso y dependerá, en una gran medida, de la temperatura empleada, pero los tiempos de residencia típicos, por vía de ejemplo, caerán en la gama de 0,1 a 20 horas. La reacción, por supuesto, es llevada a cabo bajo presiones superatmosféricas, pero una de las características de la invención es que no son necesarias las presiones excesivamente altas, aunque ellas pueden ser empleadas si se desea. En general, la reacción es
20 llevada a cabo efectivamente mediante el empleo de una presión parcial de monóxido de carbono, la cual es preferiblemente de 0,35 a 140 kilogramos por centímetro cuadrado, y más preferiblemente de 1,7 a 70 kg/cm², pero las cuales pueden ir, si se desea, de 0,007 a 1.050 kilogramos por centímetro cuadrado. Cuando se emplea una reacción de fase líquida, la
25 presión total es la requerida para mantener la fase líquida
30



deseada. De esta manera, la reacción de fase líquida
llevada a cabo convenientemente en un autoclave o un aparato
similar. Al final del tiempo de residencia deseado, la mezcla
de la reacción es transferida a una segunda zona de reacción
y calentada. El producto de la reacción es preferiblemente
introducido primero en una zona de destilación, la cual puede
ser una columna de destilación fraccional, efectiva para separar
cualquier haluro de hidrocarbilo no reaccionado que pueda
estar presente, y para separar el haluro de acilo del catalizador.
El catalizador y el haluro de hidrocarbilo pueden ser entonces
reciclados en la zona de reacción de la primera etapa. Alternativamente,
se pueden omitir estas separaciones y la mezcla de reacción total
puede ser transferida a la zona de reacción de la segunda etapa,
o solo el haluro de hidrocarbilo o solo el catalizador pueden ser
separados en este punto.

En la segunda zona de reacción se hace reaccionar el haluro de acilo con un éster de ácido carboxílico o un éter de hidrocarbilo. Esta reacción puede ser llevada a cabo térmicamente si el haluro de acilo ha sido separado del catalizador de metal noble del Grupo VIII, si no se ha efectuado esta separación, la reacción con el éster o éter puede tener lugar entonces en la presencia del catalizador. En cualquiera de los dos casos, se emplea apropiadamente una temperatura en la gama de 0 a 300°C, siendo preferida una temperatura en la gama de 20 a 250°C y siendo la más deseable una temperatura entre 50 y 200°C. En el curso de la reacción se forma anhídrido carboxílico y se regenera el haluro de hidrocarbilo. La mezcla producida resultante contendrá entonces el anhídrido producido y haluro de hidrocarbilo y puede contener también el éster o éter y haluro de acilo no reaccionados, más el metal



noble catalizador si la separación del catalizador no se realizó previa a la reacción de la segunda etapa. Los constituyentes orgánicos son separados unos de otros con facilidad mediante la destilación fraccionada convencional, siendo generalmente el haluro de hidrocarbilo el más volátil y siendo generalmente el anhídrido el menos volátil, y siendo el anhídrido separado fácilmente por destilación del catalizador inorgánico si está presente. El haluro de hidrocarbilo recuperado es entonces reciclado apropiadamente en la zona de reacción de la primera etapa para la carbonilación, junto con cualquier catalizador recuperado. Cualquier éster o éter y/o haluro de acilo no reaccionado puede ser reciclado en la zona de reacción de la segunda etapa, y el constituyente orgánico restante de la mezcla de reacción, el anhídrido del ácido carboxílico, es recuperado como producto.

De acuerdo con la versión preferida de la invención, las dos etapas de reacción descritas anteriormente se combinan, es decir, el procedimiento es llevado a cabo en una sola zona de reacción en la cual una fuente de haluro, por ejemplo, el haluro de hidrocarbilo, alimentado a la primera zona de reacción, y el éster de carboxilato o éter de hidrocarbilo, alimentado a la segunda zona de reacción en la versión de dos etapas, son ambas cargadas a una zona única de reacción y son calentadas en conjunto, preferiblemente en la fase líquida, en la presencia de monóxido de carbono y en la presencia del catalizador de metal noble del Grupo VIII. Se comprenderá que el haluro de hidrocarbilo puede ser formado in situ y el haluro puede de esta manera ser suministrado al sistema no solo como el haluro de hidrocarbilo, sino que la mitad halógena puede ser suministrada también como otro haluro orgánico



o como el hidroháluro u otro haluro inorgánico, por ejemplo, sales, tales como las alcalinometálicas u otras sales metálicas, e incluso como yodo o bromo elemental. Siguiendo a la reacción los diversos componentes de la mezcla de reacción son fácilmente separados unos de otros, como por destilación fraccionada.

Al llevar a cabo la versión en una etapa de la invención son apropiadas temperaturas en una amplia gama, por ejemplo, de 20 a 500°C, pero se emplean preferiblemente temperaturas de 100 a 300°C y las temperaturas más preferidas caen generalmente en la gama entre 125 y 250°C. Como en el caso de la versión en dos etapas, se pueden utilizar temperaturas inferiores a las mencionadas, pero ellas tienden a conducir a velocidades de reacción reducidas, y también se pueden emplear temperaturas superiores pero no hay ventajas particulares en su utilización. El tiempo de reacción no es tampoco un parámetro en el procedimiento de una etapa y depende en gran medida de la temperatura empleada, pero los tiempos típicos de residencia, por vía de ejemplo, caerán generalmente en la gama entre 0,1 y 20 horas. Se efectúa la reacción bajo presión superatmosférica, pero, como se mencionaba previamente, es una característica de la invención que no sean necesarias presiones excesivamente altas, las cuales requieren un equipo especial de alta presión. En general, la reacción es llevada a cabo efectivamente mediante el empleo de una presión parcial de monóxido de carbono, la cual es preferiblemente de 0,35 a 140 kilogramos por centímetro cuadrado, y más preferiblemente de 1,7 a 70 kilogramos por centímetro cuadrado, aunque también se puede emplear presiones parciales de monóxido de carbono de 0,007 a 1.050 kilogramos por centímetro cuadrado. La presión



total es preferiblemente la requerida para mantener la fase líquida y en este caso la reacción puede ser llevada a cabo ventajosamente en un autoclave o un aparato similar. Al final del tiempo de residencia deseado, la mezcla de la reacción es separada en sus diversos constituyentes, como por destilación. El producto de la reacción es introducido preferiblemente en una zona de destilación, la cual puede ser una columna de destilación fraccionada, o una serie de columnas, efectiva para separar el haluro de hidrocarbilo, haluro de acilo y el éster o éter del anhídrido producido. Las temperaturas de ebullición de estos diversos componentes están lo suficientemente distanciadas para que su separación mediante destilación convencional no presente problemas particulares. Igualmente, el anhídrido puede ser fácilmente separado por destilación del catalizador de metal noble. El haluro de hidrocarbilo y el catalizador de metal noble, así como el haluro de acilo, pueden ser entonces combinados con cantidades nuevas de éster o éter y monóxido de carbono y hechas reaccionar para producir cantidades adicionales de anhídrido.

La mezcla de reacción final contendrá normalmente el haluro de acilo junto con el anhídrido producido, y es una característica del descubrimiento que sustenta a la invención que este haluro de acilo, después de separarlo del anhídrido, puede hacerse reaccionar con el éster o éter, ya sea mediante reciclado a la reacción o haciendo reaccionar al éster o éter y al haluro de acilo separadamente, como en la segunda etapa de la versión de dos etapas descrita anteriormente (ecuaciones 2 y 3), para producir cantidades adicionales de anhídrido.

La relación del éster o éter con el haluro en el sistema de reacción puede variar a través de una amplia gama.



Se utiliza típicamente de 1 a 500 equivalentes del éster o éter por equivalente de haluro, preferiblemente 1 a 200 equivalentes por equivalente. De esta manera, en el caso de un éster, se utilizan típicamente de 1 a 500 moles, preferiblemente de 1 a 200 moles de éster por mol de reactivo Haluro, y en el caso de un éter de 0,5 a 250, preferiblemente de 0,5 a 100 moles por mol de haluro. Mediante el mantenimiento de la presión parcial de monóxido de carbono en los valores especificados, siempre hay presentes cantidades adecuadas del reactivo para reaccionar con el haluro de hidrocarbilo.

La carbonilación del haluro de hidrocarbilo (ecuación 1) discutida anteriormente en conexión con la versión de dos etapas es llevada a cabo ventajosamente en la presencia de un disolvente o diluyente. Aún cuando este disolvente o diluyente puede ser un disolvente orgánico que sea inerte en el medio del proceso, también puede ser un éster de carboxilato o un éter de hidrocarbilo y de esta manera el anhídrido de ácido carboxílico será producido junto con el haluro de acilo, el cual es el producto deseado en ese caso. En otras palabras, la reacción de formación del haluro de acilo de la versión de dos etapas tomará entonces el carácter de la versión en una etapa. Similarmente, la versión en una etapa es llevada a cabo ventajosamente en la presencia de un disolvente o diluyente, particularmente cuando el reactivo tiene una temperatura de ebullición relativamente baja, como en el caso del éter etílico. La presencia de un disolvente o diluyente de una temperatura de ebullición superior, el cual puede ser el mismo anhídrido producido, por ejemplo, el anhídrido acético en el caso del éter etílico, o el cual puede ser el éster correspondiente, por ejemplo, el acetato de metilo, nuevamente en el



caso del éter metílico, hará posible el empleo de una presión total más moderada. Alternativamente, el disolvente o diluyente puede ser cualquier disolvente orgánico que sea inerte en el medio del proceso, tales como hidrocarburos, por ejemplo, octano, benceno, tolueno o ácido carboxílico, por ejemplo, ácido acético, etc. Es seleccionado apropiadamente un disolvente o diluyente que tenga una temperatura de ebullición lo suficientemente diferente de la de los componentes de la mezcla de reacción como para poder ser separado con facilidad, como resultará evidente a las personas experimentadas en la técnica.

El catalizador de metal noble del Grupo VIII, es decir, iridio, osmio, platino, paladio, rodio y rutenio, puede ser empleado en cualquier forma conveniente, a saber, en el estado de valencia cero o en cualquier forma de valencia superior. Por ejemplo, el catalizador que se ha de adicionar puede ser el metal mismo en forma finamente dividida, o como carbonato, óxido, hidróxido, bromuro, yoduro, cloruro, alcóxido inferior (metóxido), fenóxido metálico o carboxilato metálico en donde el ión carboxilato es derivado a partir de un ácido alcanóico de 1 a 20 átomos de carbono. Se puede utilizar similarmente complejos de los metales, por ejemplo los carbonilos metálicos, tales como los carbonilos de iridio y de rodio, o como otros complejos tales como los haluros de carbonilo, por ejemplo, cloruro tricarbonil de iridio $(\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl})_2$ o los acetilacetatos, por ejemplo, el acetil acetato de rodio $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. El monóxido de carbono se emplea preferentemente en forma sustancialmente pura, como está disponible en el comercio, pero pueden estar presentes, si se desea, diluyentes inertes tales como bióxido de carbono, nitrógeno, metano y gases nobles. La presencia de diluyentes inertes no



afecta la reacción de carbonilación, pero su presencia hace necesario aumentar la presión total con el fin de mantener la presión parcial de CO deseada. El monóxido de carbono, como los otros reactivos, debe estar, sin embargo, esencialmente seco, es decir, el CO y los otros reactivos deben estar razonablemente libres de agua. La presencia de cantidades menores de agua, tales como las que pueden ser encontradas en las formas comerciales de los reactivos es, sin embargo, enteramente aceptable.

Se ha encontrado sorprendentemente que la actividad de los catalizadores de metales nobles del Grupo VIII descrita anteriormente puede ser mejorada significativamente, particularmente con respecto a la velocidad de reacción y a la concentración del producto, mediante la utilización concurrente de un promotor. Los promotores efectivos incluyen los elementos que tienen pesos atómicos mayores que 5 de los grupos IA, IIA, IIIA, VIB, VIIB, los metales no nobles del Grupo VIII y los metales de los grupos lantánidos y actínidos de la Tabla Periódica. Particularmente preferidos son los metales de pesos atómicos inferiores de cada uno de estos grupos, es decir, aquellos que tienen pesos atómicos inferiores a 100, y especialmente preferidos son los metales de los Grupos IA, IIA y IIIA. En general, los elementos más apropiados son litio, magnesio, calcio, titanio, cromo, hierro, níquel y aluminio. Los más preferidos son litio, aluminio y calcio, especialmente litio. Los promotores pueden ser utilizados en su forma elemental, por ejemplo, como metales finamente divididos o en polvo, o pueden ser empleados como compuestos de diversos tipos, tanto orgánicos como inorgánicos, los cuales son efectivos para introducir al elemento dentro del sistema de reac-



ción ción. De esta manera, los componentes típicos de los
elementos promotores incluyen óxidos, hidróxidos, haluros,
por ejemplo, bromuros y yoduros, oxihaluros, hidruros, alcó-
xidos, etc. Compuestos orgánicos especialmente preferidos son
5 las sales de ácidos monocarboxílicos orgánicos, por ejemplo,
alcanoatos tales como acetatos, butiratos, decanoatos y laura-
tos, benzoatos, etc. Otros compuestos incluyen los alquiles
metálicos, compuestos de carbonilo, así como quelatos, com-
puestos de asociación y sales enélicas. Particularmente pre-
10 feridas son las formas elementales, compuestos que son bromu-
ros o yoduros y sales orgánicas, por ejemplo, las sales del
ácido monocarboxílico que correspondan al anhídrido que se está
produciendo. Si se desea se puede utilizar mezclas de promoto-
res, especialmente mezclas de elementos de diferentes Grupos
15 de la Tabla Periódica. El mecanismo exacto del efecto del
promotor, o la forma exacta en que el promotor actúa no es co-
nocida, pero se ha observado que cuando el promotor es adicio-
nado en forma elemental, por ejemplo, como metal finamente de-
finido, se encuentra un periodo de inducción corto.

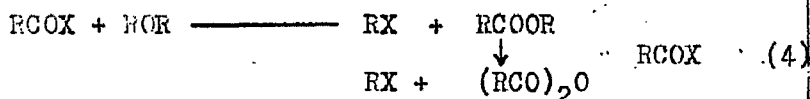
20 La cantidad de promotor puede variar ampliamente, pe-
ro preferiblemente se utiliza en la cantidad de 0,0001 mol a
100 moles por mol de catalizador de metal noble del Grupo VIII,
mas preferiblemente 0,001 a 10 moles por mol de catalizador.

25 En la elaboración de las mezclas de reacción, por des-
tilación, por ejemplo, como se discutía anteriormente, el pro-
motor permanece generalmente con el catalizador de metal noble
del Grupo VIII, es decir, como uno de los componentes menos
volátiles, y es apropiadamente reciclado o manipulado en
otra forma junto con el catalizador.

30 Se ha encontrado que la reacción (3) procede en dos



etapas, como sigue:



5

La reacción entre el haluro de acilo y el éter de hidrocarbilo puede ser utilizada, por consiguiente, de acuerdo con un aspecto de esta invención, para preparar el éster correspondiente, el cual puede ser separado del sistema, si se desea, como un intermedio recuperable. Puesto que el promotor tiende a favorecer la formación del anhídrido, es decir, que

10 aumenta la velocidad de la segunda reacción de la ecuación (4), el promotor no debe ser utilizado cuando se desea recuperar el éster intermedio.

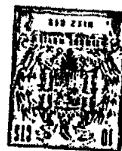
15

Resultará evidente que las reacciones descritas anteriormente, sean llevadas a cabo en una o en dos etapas, se prestan fácilmente a una operación continua en la cual los reactivos y el catalizador, preferiblemente en combinación con un promotor, son suministrados continuamente a la zona de reacción apropiada y la mezcla de reacción destilada continuamente para separar los constituyentes orgánicos volátiles y para proporcionar un producto neto que consiste esencialmente en anhídrido de ácido carboxílico, siendo reciclados los

20 otros componentes orgánicos y, en el caso de la reacción de fase líquida, siendo también reciclada una fracción residual que contiene al metal noble del Grupo VIII (y que contiene el promotor). Será evidente en el caso de una operación continua semejante que la mitad halógena permanece en el sistema en todas las oportunidades, sujeto solo a pérdidas por manipulación o purgar ocasionales. La pequeña cantidad de relleno de

25 halógeno que se puede necesitar de tiempo en tiempo se efectúa

30



preferiblemente mediante el suministro de halógeno en forma de haluro de hidrocarbilo, pero, como se indicada anteriormente, se puede suministrar también la mitad halógena como otro haluro orgánico o como el haluro de hidrógeno u otro haluro inorgánico, por ejemplo, sales, tales como las de metales alcalinos u otras sales metálicas, o como yodo o bromo elementales.

Como se indicó previamente, la reacción de carbonilación implicada en el procedimiento de la invención puede ser llevada a cabo, si se desea, en la fase de vapor mediante un control apropiado de la presión total en relación con la temperatura de modo que los reactivos estén en forma de vapor cuando entren en contacto con el catalizador. En el caso de la operación de fase de vapor, y en el caso de la operación de la fase líquida, si se desea, el catalizador y el promotor, v.g., los componentes catalizadores, pueden ser soportados, v.g., pueden ser dispersados en un portador del tipo convencional, tal como alúmina, sílice, carburo de silicio, circonia, carbono, bauxita, arcilla attapulgis, y similares. Los componentes catalizadores se pueden aplicar a los portadores de forma convencional, por ejemplo, mediante la impregnación del portador con una solución del catalizador, o del catalizador y el promotor, seguida por secado. Las concentraciones de los componentes catalizadores sobre el portador pueden variar ampliamente, por ejemplo, de 0,01% en peso a 10% en peso, o más.

Los ejemplos siguientes servirán para proporcionar una comprensión más completa de la invención, pero debe entenderse que estos se dan solamente para propósitos ilustrativos, y no deben entenderse como limitativos de la invención. En los ejemplos, todas las partes y porcentajes están en



peso y las presiones son relativas, a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

5 Se calientan juntos acetato de metilo (3,7 partes) y yoduro de acetilo (8,5 partes) a reflujo durante 4 horas. Se mantiene el condensador de reflujo a una temperatura de 45-50°C y el vapor no condensado de este condensador se condensa en un segundo condensador mantenido a 10°C. Se recogen del segundo condensador yoduro de metilo (2,8 partes) junto con cantidades menores (aproximadamente 15 %) de acetato de metilo, y 10 la mezcla que resta en el alambique contiene 20 % en peso de anhídrido acético (2,2 partes) según es determinado por análisis de cromatografía de gas. El resto de la mezcla del alambique consiste en acetato de metilo y yoduro de acetilo no reaccionados, junto con cantidades menores de yoduro de metilo. 15

EJEMPLO 2

20 Se calientan yoduro de metilo (71 partes) e hidrato de tricloruro de rodio (0,83 partes) en mezclado por adición con 300 partes de acetato de metilo a 175-200°C en un autoclave agitado de acero inoxidable dotado con un revestimiento Hastelloy B bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión parcial de monóxido de carbono de 51-41; presión total de 70 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 3 horas de tiempo de reacción, ha sido absorbido 0,7 moles de monóxido de carbono por mol de yoduro de metilo y el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra 25 que la misma contiene 7,7 % de yoduro de acetilo y 8,7 % de anhídrido acético. El resto de la mezcla de reacción consiste en reactivos no reaccionados y catalizadores. Se enfría y se ventila la autoclave y se descarga la mezcla de reacción. La 30



mezcla de reacción es diluida entonces con 100 partes de nonano para facilitar la separación y destilada a presión atmosférica a través de una columna de Oldershaw de 15 placas. Se destila yoduro de metilo y acetato de metilo a una temperatura de licuación de 45-57°C y entonces se toma un corte de yoduro de acetilo (18,7 partes) p. entre 108 y 111°C, seguido de un corte de de dos fases nonano anhídrido acético entre 113 y 127,5°C. Se separa la parte inferior (21,6 partes) y se identifica como anhídrido acético esencialmente puro por medio del análisis cromatográfico de gas y la espectroscopía infrarroja. El yoduro de acetilo formado de esta manera es utilizado apropiadamente para la reacción del Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

Se calientan acetato de metilo (300 partes), yoduro de metilo (35 partes) e hidrato de cloruro de rodio (1,6 partes) a 200°C en un autoclave agitado de acero inoxidable dotado con un revestimiento Hastelloy B, bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 70 kilogramos por centímetro cuadrado, presión parcial de monóxido de carbono de 41 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 2 horas de tiempo de reacción, ha sido absorbido 0,46 moles de monóxido de carbono por 0,246 moles de yoduro de metilo y el análisis cromatográfico de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 15,3 % de anhídrido acético (40 partes) junto con 4,5 % de yoduro de acetilo (11,9 partes). El resto de la mezcla de reacción está compuesto por reactivos sin reaccionar y el catalizador.

EJEMPLO 4

Se calientan acetato de metilo (6 partes), yoduro de metilo (0,7 partes) y cloruro de rodio (0,1 parte) en una



atmósfera de monóxido de carbono (presión parcial inicial de 2 kilogramos por centímetro cuadrado) a 175°C durante 16 horas en un recipiente a presión giratorio revestido de cristal. El análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción

5 mostró que la misma contenía 10 % de anhídrido acético (0,6 partes) y 2,8 % de yoduro de acetilo (0,17 partes). El resto de la mezcla de reacción es tal como se describió en los Ejemplos 2 y 3.

EJEMPLO 5

10 Se calientan acetato de metilo (6 partes), yoduro de metilo (0,7 partes) y yoduro de iridio (0,1 parte) en una atmósfera de monóxido de carbono (presión parcial inicial de 25 kilogramos por centímetro cuadrado) a 175°C durante 16 horas en un recipiente a presión giratorio revestido de cristal. El análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reac-

15 ción muestra que la misma contiene 15 % de anhídrido acético (0,9 partes) y 2,8 % de yoduro de acetilo (0,17 partes) mezcladas en adición con reactivos no reaccionados y catalizador.

EJEMPLO 6

20 Se repiten los Ejemplos del 1 al 5, pero utilizando bromuro de acetilo y bromuro de metilo en lugar de yoduro de acetilo y yoduro de metilo, respectivamente. Se obtiene resultados correspondientes en términos de los productos de la reacción, pero las conversiones son considerablemente infe-

25 riores.

EJEMPLO 7

30 Se repiten los Ejemplos 1 al 5, pero utilizando propionato de etilo, yoduro de propionilo y yoduro de etilo en lugar de acetato de metilo, yoduro de acetilo y yoduro de metilo, respectivamente. Se produce anhídrido propiónico de ma-



nera correspondiente, siendo producido también yoduro de metilo en los procedimientos de las pruebas de la 2 a la 5.

EJEMPLO 8

5 Se repiten los Ejemplos del 1 al 5, pero utilizando una cantidad equivalente de éter de dimetilo en lugar del acetato de metilo. Se observa una producción correspondiente de anhídrido acético y yoduro de acetilo.

EJEMPLO 9

10 Se calientan acetato de metilo (300 partes), éter de dimetilo (182 partes), yoduro de litio (8,8 partes), yoduro de metilo (65 partes), hidrato de tricloruro de rodio (3 partes) y polvo metálico de cromo (3 partes) a 150°C en un autoclave agitado de acero inoxidable bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 56 kilogramos por centímetro cuadrado, presión parcial inicial de monóxido de carbono de 9 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 10 horas de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas
15 de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 54 % de anhídrido acético (407 partes) y 31 % de acetato de metilo (233 partes). El resto de la mezcla de reacción está compuesto de reactivos no reaccionados, productos intermedios de la reacción y componentes catalizadores.
20

EJEMPLO 10

25 Se repite el Ejemplo 9, pero utilizando una cantidad equivalente de yoduro de litio en lugar del yoduro de metilo y el polvo metálico de cromo. Se observa una producción correspondiente de anhídrido acético y acetato de metilo.

EJEMPLO 11

30 Se calientan éter de dimetilo (187 partes), anhídrido acético (408 partes), yoduro de litio (70 partes) e hidrato



5

de tricloruro de rodio (3 partes) a 150°C, en un autoclave agitado de acero inoxidable bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 46 kilogramos por centímetro cuadrado), presión parcial inicial de monóxido de carbono de 3 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 10 horas de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 64 % de anhídrido acético (498 partes) y 21,5 % de acetato de metilo (167 partes).

10

EJEMPLO 12

15

Se calientan acetato de metilo (150 partes), hidrato de tricloruro de rodio (0,75 partes), yodo (18,5 partes) y polvo metálico de cromo (3 partes) a 175°C en un recipiente a presión agitado revestido de cristal, bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 25 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial inicial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 4 horas de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 59 % de anhídrido acético (121 partes). En este y en los siguientes ejemplos, en donde se da el análisis del anhídrido producido, el resto de la mezcla de reacción en cada caso está compuesto de reactivos no reaccionados, productos intermedios de la reacción y componentes catalizadores, a menos que se indique lo contrario.

20

25

EJEMPLO 13

30

Se calientan acetato de metilo (600 partes), yoduro de metilo (65 partes), yoduro de litio (9 partes), polvo metálico de cromo (3 partes) y cloruro de rodio (3 partes) a 175°C en un autoclave de acero inoxidable bajo una atmósfera de



5 monóxido de carbono (presión total de 25 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial inicial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 4 horas de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 71,1 de anhídrido acético (601 partes).

EJEMPLO 14

10 Se calientan acetato de metilo (150 partes), hidrato de tricloruro de rodio (0,75 partes), yoduro de aluminio (17,5 partes) y polvo metálico de cromo (una parte) a 175°C en un recipiente a presión agitado revestido de cristal, bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 25 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial inicial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por centímetro cuadrado).
15 Después de 4 horas de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 67,6 % de anhídrido acético (141 partes).

EJEMPLO 15

20 Se calientan acetato de metilo (150 partes), hidrato de tricloruro de rodio (0,75 partes), yoduro de magnesio (17,5 partes) y polvo metálico de cromo (una parte) a 175°C en un recipiente a presión agitado revestido de cristal, bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 25 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial inicial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por centímetro cuadrado).
25 Después de 4 horas de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 40 % de anhídrido acético (76 partes).

EJEMPLO 16

30 Se calientan acetato de metilo (150 partes), hidrato



5 de tricloruro de rodio (0,75 partes) y yoduro de cromo anhídrido (20 partes) a 175°C en un recipiente a presión agitado revestido de cristal, bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 75 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial inicial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 4 horas de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 52,2 % de anhídrido acético (104 partes).

10 EJEMPLO 17

15 Se calientan acetato de metilo (150 partes), hidrato de tricloruro de rodio (0,75 partes), yoduro de metilo (18,5 partes), polvo metálico de cromo (una parte) y dióxido de titanio (3 partes) a 175°C en un recipiente a presión agitado revestido de cristal, bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 25 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial inicial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 4 horas de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 39 % de anhídrido acético (81 partes).

20 EJEMPLO 18

25 Se calientan acetato de metilo (150 partes), hidrato de tricloruro de rodio (0,75 partes), yoduro de metilo (18,5 partes) y carbonilo de cromo (5,7 partes) a 175°C en un recipiente a presión agitado revestido de cristal, bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 25 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial inicial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 4 horas de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 39 % de anhídrido acético (81 partes).

30



tografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 51 % de anhídrido acético (103 partes).

EJEMPLO 19

5 Se calientan acetato de metilo (150 partes), hidrato de tricloruro de rodio (0,75 partes), yoduro de metilo (18,5 partes) y polvo metálico de cromo (3 partes) a 175°C en un recipiente a presión agitado revestido de cristal, bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 25 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial inicial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por centímetro cuadrado).
10 Después de 4 horas de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 56,5 % de anhídrido acético (115 partes).

EJEMPLO 20

15 Se calientan acetato de metilo (150 partes), hidrato de tricloruro de rodio (0,75 partes), polvo metálico de cromo (una parte), óxido de aluminio (2,5 partes) y yoduro de metilo (18,5 partes) a 175°C en un recipiente a presión agitado revestido de cristal, bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 25 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial inicial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de cuatro hora
20 de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 59 % de anhídrido acético (122 partes).

EJEMPLO 21

25 Se calientan acetato de metilo (150 partes), hidrato de tricloruro de rodio (0,75 partes), yoduro de metilo (37 partes), carbonilo de cromo (2,2 partes) y óxido de aluminio (una parte) a 175°C en un recipiente a presión agitado
30



5 revestido de cristal, bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 25 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial inicial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de tres horas de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 56 % de anhídrido acético (127 partes).

EJEMPLO 22

10 Se calientan acetato de metilo (600 partes), yoduro de litio (140 partes) e hidrato de cloruro de rodio (6 partes) a 175°C, en un autoclave agitado de acero inoxidable bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 25 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial inicial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 8 horas de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 75,2 % de anhídrido acético (707 partes).

EJEMPLO 23

20 Se calientan acetato de metilo (600 partes), yoduro de metilo (35 partes), yoduro de litio (70 partes) e hidrato de cloruro de rodio (3 partes) a 175°C en un autoclave agitado de acero inoxidable bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 25 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial inicial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 8 horas de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 78,4 % de anhídrido acético (707 partes).

EJEMPLO 24

30 Se calientan acetato de metilo (600 partes), acetato



5 de litio (17 partes), yoduro de litio (35 partes) e hidrato de cloruro de rodio (3 partes) a 175°C en un autoclave agitado de acero inoxidable bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 25 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial inicial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 8 horas de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 68 % de anhídrido acético (528 partes).

10 EJEMPLO 25

Se calientan acetato de metilo (300 partes), yoduro de metilo (35 partes), y tricloruro de iridio (2,2 partes) a 225°C en un autoclave agitado de acero inoxidable bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total del sistema de 70 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial de monóxido de carbono de 22 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 14 horas de tiempo de reacción el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 22 % de anhídrido acético. El resto de la mezcla de reacción está compuesto de reactivos no reaccionados, productos intermedios de la reacción y el catalizador.

15 EJEMPLO 26

20 Se calientan acetato de metilo (6 partes), yoduro de litio (0,7 partes) y dibromuro de platino (0,1 parte) en una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 44 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial inicial de monóxido de carbono de 25 kilogramos por centímetro cuadrado) y 175°C durante 16 horas en un recipiente a presión giratorio revestido de cristal. El análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene

25

30



1,4 % de anhídrido acético (0,1 parte).

EJEMPLO 27

5 Se calientan acetato de metilo (6 partes), yoduro de litio (0,2 partes) y cloruro de osmio (1 parte) en una atmósfera de monóxido de carbono (presión parcial inicial de monóxido de carbono de 25 kilogramos por centímetro cuadrado; presión total de 44 kilogramos por centímetro cuadrado) a 175°C durante 16 horas en un recipiente a presión giratorio revesti-

10 do de cristal. El análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 4,5 % de anhídrido acético (0,28 partes).

EJEMPLO 28

15 Se calientan acetato de metilo (150 partes), yoduro de metilo (18,5 partes), hidrato de tricloruro de rodio (0,75 partes), polvo metálico de cromo (1,0 parte) y metóxido de sodio (7,0 partes) a 175°C en un recipiente a presión agitado revestido de cristal, bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 25 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por

20 centímetro cuadrado). Después de 4 horas de tiempo de reacción, el análisis de cromatografía de gas muestra que la mezcla de reacción contiene 22,5 % de anhídrido acético (41,5 partes).

EJEMPLO 29

25 Se calientan acetato de metilo (150 partes), hidrato de tricloruro de rodio (0,75 partes), hexacarbonilo de molibdeno (1,5 partes), yoduro de metilo (16,0 partes) y yoduro de litio (2,5 partes) a 175°C en un recipiente a presión agitado revestido de cristal, bajo una atmósfera de monóxido de

30 carbono (presión total de 25 kilogramos por centímetro cuadra-



5 do; presión parcial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 4 horas de tiempo de reacción, el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 40,0 % de anhídrido acético (82,7 partes).

EJEMPLO 30

10 Se calientan benzoato de fenilo (150 partes), yodobenceno (5 partes), hidrato de tricloruro de rodio (0,75 partes), yoduro de litio (8 partes), polvo metálico de cromo (una parte) y benceno (100 partes) a 175°C en un recipiente a presión agitado, bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 35 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial de monóxido de carbono de 25 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 10 horas de tiempo de reacción, el análisis de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 36 % de anhídrido benzoico.

EJEMPLO 31

15 Se calientan heptilcaprilato (600 partes), hidrato de tricloruro de rodio (3 partes), yoduro de litio (170 partes) y polvo metálico de cromo (3 partes) a 175°C en un autoclave agitado de acero inoxidable bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 35 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 12 horas de tiempo de reacción, un análisis de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 24 % de anhídrido caprílico (190 partes).

EJEMPLO 32

20 Se calientan éter de dimetilo (190 partes), acetato de metilo (300 partes), yoduro de metilo (74 partes) y tricloruro de rodio (3 partes) a 150°C en un autoclave agitado de acero inoxidable bajo una atmósfera de monóxido de carbono

25

30



(presión total de 56 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial de monóxido de carbono de 8 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 2 horas de tiempo de reacción, el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 76 % de acetato de metilo (89 partes) y algo de anhídrido acético.

5

EJEMPLO 33

Se calientan éter de dimetilo (375 partes), yoduro de metilo (75 partes) e hidrato de tricloruro de rodio (3 partes) a 110°C en un autoclave agitado de acero inoxidable bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 56 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial de monóxido de carbono de 13 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 2 horas de tiempo de reacción, el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 16,3 % de acetato de metilo (80 partes) y 2,4 % de anhídrido acético (12 partes).

10

15

EJEMPLO 34

Se calientan acetato de metilo (150 partes), hidrato de tricloruro de rodio (0,75 partes), yoduro de cerio (24,7 partes) y polvo metálico de cromo (1 parte) a 175°C en un recipiente a presión agitado revestido de cristal bajo una atmósfera de monóxido de carbono (presión total de 25 kilogramos por centímetro cuadrado; presión parcial de monóxido de carbono de 5 kilogramos por centímetro cuadrado). Después de 8 horas de tiempo de reacción, el análisis de cromatografía de gas de la mezcla de reacción muestra que la misma contiene 22,1 % de anhídrido acético (41,5 partes).

20

25



- N O T A -

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el
10 invento corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentadas en Norteamérica, con fechas y números siguientes: 4 de septiembre de 1973, nº 394.220 y, 8 de mayo de 1974, nº 467.977, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los
Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: **PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ANHIDRIDOS DE ACIDOS CARBOXILICOS**; caracterizándose por lo siguiente:

15 1º.- Procedimiento para preparar anhídridos de ácidos carboxílicos, caracterizado porque comprende las etapas de primeramente hacer reaccionar un éster de carboxilato o un éster de hidrocarbilo con un yoduro o bromuro de acilo bajo
20 condiciones sustancialmente anhidras; a continuación separar el anhidro producido del producto de reacción; y finalmente reciclar los componentes restantes del producto de reacción en la zona de reacción.

25 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa preferentemente entre un alcanato inferior de alquilo inferior o un éster alquílico inferior y un yoduro o bromuro de acilo inferior, bajo condiciones sustancialmente anhidras, separándose a continuación el anhidro producido del producto de reacción y reciclando los
30 restantes componentes del producto de reacción a la zona de

ME



reacción.

3ª.- Procedimiento para preparar anhídridos de ácidos carboxílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 32 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 26 ENE. 1976

HALCON INTERNATIONAL INC.

GOMEZ ACEVEDO Y MOBER
S. R. L. Firmado: L. García Fernández
[Handwritten signature]

ME