

MINISTERIO DE INDUSTRIA
SECRETARÍA DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	SECRETARÍA 445.919	(10) A1
	FECHA DE PUBLICACIÓN 10.3.76.	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO 556.749 654.662	(32) FECHA 10 de marzo de 1.975 5 de febrero de 1.976	(33) PAIS Norteamérica Norteamérica
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION Procedimiento para preparar diacetato de etilideno		
(71) SOLICITANTE (S) HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2 Park Avenue, New York, New York 10016 EE.UU. de A.		
(72) INVENTOR (ES)		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ ACEBO Y MODET.		

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar diacetato de etilideno (1,1-diacetoxietano) mediante aplicación de técnicas de carbonilación a dimetiléter y/o acetato de metilo en presencia de hidrógeno.

5 El diacetato de etilideno es un intermedio químico de gran interés comercial a la vista de su fácil convertibilidad a diversos productos químicos de diferente tonelaje de comercio. Mediante una técnica de conversión conocida, el diacetato de etilideno se transforma fácilmente a acetato de
10 vinilo más ácido acético; véase Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" (2ª ed.), vol. 21, página 321, Interscience, New York (1970). Mediante otra técnica de conversión bien conocida, el diacetato de etilideno se puede transformar en anhídrido acético más acetaldehído; véase Kirk-Othmer
15 "Encyclopedia of Chemical Technology", (2ª ed.), vol. 8, páginas 410-413, Interscience, New York (1965). Se hace también referencia a la patente USA No. 2.425.389 como indicativa de la flexibilidad del diacetato de etilideno como un producto intermedio químico.

20 Sin embargo,, hasta el presente, el potencial del diacetato de etilideno como un producto intermedio químico ha estado severamente limitado por la ausencia de técnicas económicas para su preparación a partir de materias primas baratas y fácilmente disponibles. Una técnica para la producción de diacetato de etilideno comprende la reacción del acetaldehído y anhídrido acético para producir diacetato de etilideno como un intermedio para la producción de acetato de vinilo, un procedimiento que se ha empleado en un grado limitado
25 a escala comercial; véase "Hydrocarbon Process", 44 (11), 287
30 (1965). Otra técnica ha comprendido la reducción de anhídri-

do acético con hidrógeno; véase la Patente USA No. 3.579.566 de Fenton.

5 En consecuencia, el potencial de diacetato de etilideno un producto químico intermedio no ha sido realizado puesto que su fabricación ha comprendido la utilización de ma-
terias primas muy costosas que hoy día son de un suministro limitado. Por otra parte, la tecnología química moderna se ha centrado en la utilización de etileno como materia prima para
10 la producción de anhídrido acético, acetaldehído, acetato de vinilo y ácido acético. Naturalmente, la producción de etileno es contingente con respecto al empleo de fracciones de petróleo que igualmente son de suministro limitado y no producibles fácilmente a partir de carbón mismo o de metano directamente.

15 La utilización de materias primas no basadas en el petróleo, para la producción de materiales derivados comercialmente de etileno, tales como los cuatro enumerados anteriormente, ha consistido y es todavía hoy día el objeto de una gran investigación dirigida principalmente al empleo de técnicas de carbonilación, es decir la reacción de monóxido de carbono (con o sin la presencia simultánea de hidrógeno) con ma-
20 teriales orgánicos. Mediante dichas técnicas de carbonilación, se ha producido con éxito diversos materiales, al menos a escala de laboratorio. El trabajo ya realizado en este campo se resume en Reppe, "Acetylene Chemistry", PB Report-18852-s, Charles A. Meyer & Co., Inc. (translator), en páginas 162 y
25 siguientes (1949). Sin embargo, en ninguno de estos trabajos anteriores se indica que el diacetato de etilideno podría obtenerse por técnicas de carbonilación. En el último trabajo, por ejemplo en la Patente USA No. 2.727. 902 de Reppe et al.,
30 se hacen reaccionar metanol, monóxido de carbono e hidrógeno

bajo condiciones de carbonilación para producir "dimetilacetal de acetaldehído", el cual se conoce más normalmente como etilidendimetiléter; véase Merck Index, 8ª ed., página 374, Merck & Co., New Jersey (1968). En realidad, los acetales son los
5 únicos compuestos de tipo gem conocidos hasta el presente capaces de ser producidos mediante técnicas de carbonilación; véase la Patente USA No. 3.285.948 de Butter y Patente USA No. 3.689.533 de Schultz.

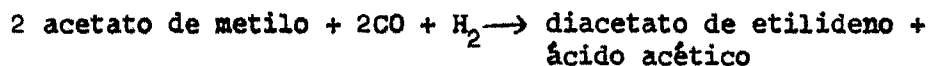
En resumen, y aunque se ha dedicado gran esfuerzo
10 en la investigación del campo de las reacciones de carbonilación, no se conoce ningún caso en donde se hayan descrito técnicas de carbonilación para la preparación de diacetato de etilideno a pesar de la evidente conveniencia de este material como producto químico intermedio.

De acuerdo con esta invención, se ha encontrado
15 ahora que el diacetato de etilideno se puede producir poniendo en contacto (a) al menos un miembro del grupo consistente en acetato de metilo y dimetiléter, (b) monóxido de carbono y (c) hidrógeno, con una fuente de haluro, dentro de una forma
20 de reacción bajo condiciones sustancialmente anhidras. En esta invención, el haluro se elige del grupo consistente en bromuro o yoduro o mezclas de ambos, prefiriéndose el yoduro.

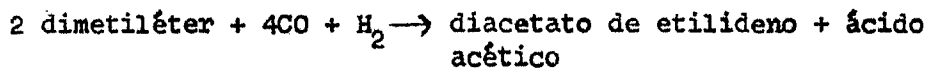
El procedimiento de esta invención se puede efectuar en fase vapor o líquida, prefiriéndose esta última. En
25 la operación en fase vapor, el monóxido de carbono, hidrógeno y acetato de metilo (y/o dimetiléter) junto con la fuente de haluro, se introduce para su contacto dentro de la zona de reacción. En la operación preferida en fase líquida, el monóxido de carbono, hidrógeno y acetato de metilo (y/o dime-
30 tiléter) se ponen en contacto con un medio de reacción en fase

líquida dispuesto dentro de la zona de reacción y mantenido en contacto con los reactantes durante un tiempo suficiente para permitir que tenga lugar la reacción. En esta operación preferida (base líquida), la fuente de haluro puede ser un
5 componente del medio de reacción en fase líquida y no tiene porqué introducirse junto con los reactantes. Una porción del medio de reacción en fase líquida, conteniendo ahora diacetato de etilideno, se puede extraer entonces de la zona de reacción y procesarse para la recuperación de diacetato de etilideno.
10 El diacetato de etilideno se puede vender como tal o puede convertirse a acetaldehído más anhídrido acético y/o a acetato de vinilo más ácido acético.

La reacción global que parece ocurrir cuando se utiliza acetato de metilo como reactante, se puede expresar por la siguiente ecuación química:
15



Cuando se usa dimetiléter como reactante en lugar de acetato de metilo, la reacción global es ligeramente diferente y se puede expresar por la siguiente ecuación química:
20



Naturalmente, se pueden usar mezclas de acetato de metilo y dimetiléter. Asimismo, y aunque las ecuaciones anteriores indican que el ácido acético es un subproducto de
25 reacción primaria, con frecuencia se obtienen otros subproductos en lugar o en adición al ácido acético. Los otros subproductos primarios observados frecuentemente son anhídrido acético y/o acetaldehído. La naturaleza y distribución de estos subproductos depende en gran medida de la relación de monóxido

de carbono a hidrógeno utilizada, como más adelante se verá. Sin embargo, la formación de metanol u otros derivados etílicos no se observa que tenga lugar en un grado significativo, aunque se pueden formar en cantidades de traza.

5 El mecanismo de la reacción o reacciones que ocurren se desconoce. Sin embargo, es improbable que el diacetato de etilideno deseado se forme principalmente por reacción (es decir, reducción) de anhídrido acético con hidrógeno presente en el sistema, una reacción descrita por Fenton en la
10 Patente USA No. 3.579.566, a causa del comportamiento del sistema de reacción de esta invención en presencia de sistemas catalíticos especialmente preferidos. De acuerdo con los postulados reconocidos del mecanismo de reacción con tales sistemas catalíticos preferidos (véase Khan y Martell,
15 "Homogeneous Catalysis of Metal Complexes", Vol. I, Academic Press, New York (1974) en páginas 49 y 315), la formación de complejos organometálicos de tales catalizadores con anhídrido de ácido podría esperarse fuese bastante menos favorecida que la formación de tales complejos con intermedios de reacción posibles tales como haluros de acilo. La fácil formación
20 de tales complejos con haluros de acilo conduce a una fácil reducción del haluro de acilo en comparación con los anhídridos de ácido que tenderían a evitar la reducción de anhídrido como un factor significativo en la reacción de formación de
25 diacetato de etilideno observada.

En adición, se observará que el subproducto ácido acético de la reacción de carbonilación global, es fácilmente recuperado, por ejemplo, mediante técnicas de destilación, y se puede purificar para utilizarse como tal y/o se puede hacer
30 reaccionar con metanol para producir el acetato de metilo reac-

5 tante. La purificación del subproducto ácido acético obtenido en este proceso es particularmente facil puesto que, a causa de que el medio de reacción es anhidro, no es necesario la separación de agua para conseguir concentraciones próximas a las glaciales. Cuando el ácido acético se recicla para utilizarse en la preparación de más acetato de metilo, el efecto global se puede traducir, en la práctica, en un proceso de producción de diacetato de etilideno no subproducto.

10 Además, y puesto que el metanol mismo se puede convertir facilmente a dimetiléter y/o acetato de metilo por técnicas conocidas, el proceso de esta invención proporciona una técnica facil para la conversión de metanol a diacetato de etilideno y puesto que necesariamente no tiene porque obtenerse metanol a partir de materiales a base de petróleo,
15 las ventajas de este proceso con respecto a las técnicas actualmente existentes para la producción de uno o más de los productos anhídrido acético, acetaldehído, acetato de vinilo y ácido acético, llegan a ser facilmente evidentes.

20 Las reacciones descritas por las ecuaciones anteriores son efectuadas convenientemente en presencia de sistemas catalíticos adecuados. En especial son ventajosos los basados en los metales nobles catalíticos del grupo VIII, particularmente los basados en paladio, iridio y rodio, más preferiblemente paladio y/o rodio. La eficacia de estos sistemas catalíticos de metales nobles preferidos se realza, particularmente con respecto a la velocidad de reacción y concentración de los productos deseados, mediante el uso simultáneo de promotores orgánicos capaces de formar un compuesto de
25 coordinación con el catalizador de metal noble del grupo VIII. Protores orgánicos adecuados son los materiales orgánicos no
30

hidrocarburos que contienen dentro de su estructura molecular uno o más átomos ricos en electrones que poseen uno o más pares disponibles para la formación de enlaces coordinados con el catalizador de metal noble. La mayoría de tales promotores orgánicos pueden ser caracterizados como bases de Lewis para el sistema de reacción anhidro particular implicado. El aumento del rendimiento del catalizador se obtiene también por el uso de promotores inorgánicos (principalmente metálicos) en lugar o además de los promotores orgánicos. Promotores metálicos adecuados incluyen elementos y/o compuestos de elementos que tienen pesos atómicos superiores a 5 de los grupos IA, IIA, IIIA, IVB, VIB, metales no nobles del grupo VIII y los metales de los grupos de lantánicos y actinidos de la Tabla Periódica tal y como se ilustra en "Handbook of Chemistry" 42ª Ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio (1960) en páginas 448-449. Promotores inorgánicos preferidos incluyen los metales del Grupo VIB y los metales no nobles del grupo VIII, especialmente cromo, hierro, cobalto y níquel y más preferiblemente cromo.

Igualmente, se describen sistemas catalíticos similares para reacciones de carbonilación en sistemas en donde el hidrógeno (aunque presente posiblemente, pero en cantidades de traza) no es un reactante significativo en la solicitud de Nabil Rizkalla titulada "Procedimiento para la preparación de anhídridos de ácidos carboxílicos", cuya descripción se incorpora aquí con fines de referencia.

La naturaleza sorprendente de esta invención se ilustra adicionalmente comparando las carbonilaciones aquí descritas con las ofrecidas en la Patente USA No. 3.689.533 de Schultz. En la Patente de Schultz se utilizan catalizadores

similares a los preferidos para utilizarse en esta invención, pero en sistemas de reacción que contienen agua; en adición, el diacetato de etilideno no es mostrado como un producto obtenido a pesar del empleo de cantidades muy sustanciales de hidrógeno en combinación con monóxido de carbono en la reacción de carbonilación (véase en especial el ejemplo 10 de esta referencia). Fundamentalmente es sorprendente que el uso conjunto de un sistema de reacción sustancialmente anhidro e hidrógeno influencie tan profundamente el curso de la reacción como para permitir la obtención de un producto hasta el presente nunca sugerido como obtenible mediante técnicas de carbonilación.

Como se ha indicado, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de diacetato de etilideno mediante la interacción de monóxido de carbono e hidrógeno con al menos un miembro del grupo consistente en dimetiléter y acetato de metilo. Esta reacción tiene lugar en fase vapor o líquida, prefiriéndose esta última.

Cuando se usa dimetiléter como materia prima orgánica (además, naturalmente, de monóxido de carbono e hidrógeno), se cree (pero sin confirmarlo) que la etapa inicial implicada es la carbonilación del éter para producir acetato de metilo. De este modo, y aunque se puede utilizar fácilmente dimetiléter como materia prima para utilizarse en el proceso de esta invención, el empleo de acetato de metilo (solo o en mezcla con dimetiléter) es particularmente preferido.

Cuando se usa dimetiléter como material de partida para el proceso de esta invención, la reacción se puede efectuar en una o más zonas de reacción. Así, y según esta versión, un procedimiento preferido comprendería el empleo

de dos zonas de reacción, en la primera de las cuales se convertiría el dimetiléter, por carbonilación, a acetato de metilo, y en la segunda se efectuaría la reacción de formación de diacetato de etilideno. De este modo, se pueden emplear

5 condiciones de reacción diferentes para (a) la conversión de dimetiléter a acetato de metilo y (b) la conversión de acetato de metilo a diacetato de etilideno, de modo que cada una de las dos zonas de reacción se pueden mantener bajo condiciones óptimas para las reacciones allí efectuadas.

10 Sin embargo, el empleo de zonas de reacción separadas no es necesario debido a que la conversión de dimetiléter a acetato de metilo se puede efectuar simultáneamente con y en la misma zona de reacción que aquella en la cual se forma el diacetato de etilideno.

15 Además de los reactantes dimetiléter y/o acetato de metilo, los reactantes necesarios para la producción de producto etilideno son monóxido de carbono e hidrógeno. Esto se puede introducir en la zona de reacción (o zonas) conjuntamente o por separado. En la operación en fase vapor es desde

20 luego necesario también introducir la fuente de haluro junto con los reactantes, de nuevo juntos o por separado de los reactantes.

Podrá observarse que si bien el hidrógeno es un co-reactante necesario con monóxido de carbono para la producción de diacetato de etilideno, no es un co-reactante necesario

25 para la conversión de dimetiléter a acetato de metilo. Suponiendo que sea conveniente introducir por separado el monóxido de carbono e hidrógeno en la zona de reacción en donde se produce diacetato de etilideno, cada uno de ellos se emplea

30 preferiblemente en forma sustancialmente pura, tal y como se

5 disponen en el comercio. Sin embargo, y en cada caso pueden estar presentes, si así se desea, diluyentes inertes tales como dióxido de carbono, nitrógeno, metano y/o gases inertes (por ejemplo, helio, argon, neon, etc.). La presencia de diluyentes inertes de estos tipos no afecta a las reacciones de carbonilación deseadas, sino que su presencia hace necesario incrementar la presión total con el fin de mantener las presiones parciales de monóxido de carbono e hidrógeno deseadas.

10 Todos los reactantes (es decir, monóxido de carbono, hidrógeno, así como el acetato de metilo y/o dimetil-éter) deberán estar libres sustancialmente de agua ya que, de este modo, se facilita el mantenimiento de un estado sustancialmente anhidro dentro de la zona de reacción. La presencia
15 de menores cantidades de agua, sin embargo, como las que pueden encontrarse en estos reactantes comercialmente disponibles, puede permitirse. Normalmente, sin embargo, la presencia de más de 5 moles % de agua en uno o más de los reactantes, deberá evitarse, prefiriéndose la presencia de menos de 3 moles % de agua y aún más la presencia de menos de 1 mol % de
20 agua. No obstante, y más importante que la cantidad de agua en las corrientes alimentadas o de recicló introducidas a la zona reacción, es la concentración de agua libre más grupos hidroxilo alcohólicos (que reaccionan in situ para formar agua) presentes dentro de la zona de reacción. En la práctica la
25 relación molar de (a) agua más los equivalentes molares de grupos hidroxilo alcohólicos a (b) número de moles de dimetil-éter y/o acetato de metilo dentro de la zona de reacción, es el método más conveniente para definir esta concentración. Sobre
30 esta base, esta relación no deberá exceder preferiblemente de

0,1:1. Son ventajosos aun los valores inferiores a esta relación, obteniéndose resultados óptimos con valores que oscilan entre 0 y 0,05:1 aproximadamente. En la operación en fase vapor, el control de esta relación se efectúa fácilmente ajustando de forma adecuada el contenido en agua y/o alcohol libre (por ejemplo metanol) de todas las corrientes introducidas a la zona de reacción, con respecto a la cantidad de éter y/o éster reactantes introducidos a la misma. En la operación en fase líquida preferida, el control de esta relación se efectúa fácilmente manteniendo el medio de reacción en fase líquida dentro de la zona de reacción en un estado prácticamente anhidro.

La presencia de impurezas orgánicas convencionales, encontradas en las cavidades comerciales de dimetiléter y/o acetato de metilo, no presentan sin embargo problema alguno en la práctica de esta invención.

Como anteriormente se ha indicado, la práctica preferida consiste en efectuar la presente reacción en fase líquida en presencia de un medio de reacción en fase líquida sustancialmente anhidro. Puesto que el agua no es un producto de la reacción, el mantenimiento de condiciones sustancialmente anhidras dentro del medio de reacción en fase líquida, se efectúa simplemente asegurando una sequedad adecuada y una libertad de grupos hidroxilo alcohólicos (es decir, alcohol libre) de los reactantes necesarios y/o corrientes de reciclo (explicadas más adelante) introducida a la zona de reacción. El medio de reacción en fase líquida contiene así reactantes (monóxido de carbono, hidrógeno, dimetiléter y/o acetato de metilo), productos de reacción (diacetato de etilideno y ácido acético) así como el haluro necesario para efectuar la reac-

ción deseada, junto con aquellos co-productos que se pueden formar, incluyendo normalmente acetaldehído y/o anhídrido acético.

5 Para facilitar la reacción en fase líquida, se pueden usar disolventes o diluyentes. Estos últimos son con preferencia materiales que no son extraños al sistema de reacción tales como, por ejemplo, dimetiléter y acetato de metilo en exceso y/o haluro de metilo y/o haluro de acetilo (fuentes preferidas de haluros) y/o co-productos encontrados normalmente en el sistema de reacción, tales como ácido acético, 10 acetaldehído y/o anhídrido acético. El exceso de dimetiléter y/o acetato de metilo constituye el diluyente de reacción preferido, siendo otras alternativas preferidas el empleo de ácido acético y/o anhídrido acético.

15 Igualmente, puede utilizarse disolventes o diluyentes orgánicos que son inertes en el ambiente del proceso. Los disolventes inertes más adecuados son los hidrocarburos libres de insaturación olefínica, normalmente los hidrocarburos parafínicos, cicloparafínicos y aromáticos tales como octano, benceno, tolueno, los xilenos, ciclododecano y similares. 20 Otros disolventes apropiados incluyen cloroformo, tetracloruro de carbono y acetona. Cuando se emplean dichos disolventes o diluyentes no extraños, los mismos se eligen preferiblemente de modo que el disolvente o diluyente tenga un punto de ebullición suficientemente diferente del que poseen los componentes de la mezcla de reacción, para facilitar la separación de 25 los componentes de la mezcla de reacción del disolvente o diluyente.

30 Igualmente y como anteriormente se ha indicado, la reacción requiere la presencia de un haluro que, en la opera

ción en fase líquida preferida, deberá ser un componente del medio de reacción en fase líquida. Haluros adecuados son bromuro o yoduro o mezclas de ambos, prefiriéndose el yoduro. El haluro deberá estar normalmente presente principalmente en forma de haluro de metilo, haluro de acetilo, haluro de hidrógeno o mezclas de las especies anteriores y puede introducirse como tal al medio de reacción en fase líquida. Sin embargo, es totalmente suficiente, en particular en operaciones discontinuas, cargar materiales tales a la fase líquida que cualquiera de uno o más de estos materiales (es decir, haluro de metilo, haluro de acetilo y/o haluro de hidrógeno), se formen in situ. Materiales que interactúan in situ con los otros componentes del medio de reacción en fase líquida, para formar haluro de metilo, haluro de acetilo y/o haluro de hidrógeno, incluyen materiales de haluros inorgánicos, por ejemplo sales tales como las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos así como yodo y bromo elemental. En una operación continua, en donde los subproductos de reacción son separados (como por ejemplo mediante destilación y/o extracción) y reciclados al medio de reacción, estarán presentes como componentes del medio de reacción en fase líquida haluros orgánicos tales como haluro de metilo y/o haluro de acetilo que pueden ser recuperados y reciclados como tales a la zona de reacción; de este modo, solo es necesario suministrar una pequeña cantidad de haluro de reposición para compensar aquellas pérdidas que pueden encontrarse en la recuperación.

La cantidad de haluro que deberá estar presente en el medio de reacción en fase líquida, está relacionada con la cantidad de reactante éter y/o éster introducida a la zona de reacción, pero por otra parte puede variar en una amplia

5 gama. Normalmente, se usa de 0,5 a 1.000 moles de éster o éster por equivalente de haluro, convenientemente de 1 a 300 moles por equivalente y con preferencia de 2 a 100 moles por equivalente. En general, las proporciones mayores de haluro a éster y/o éster, reactantes, tienden a incrementar la velocidad de reacción.

10 En una práctica normal, el medio de reacción en fase líquida, despreciando el agua y el disolvente no extraños empleados, deberá contener normalmente los siguientes materiales dentro de las gamas de concentración, expresadas en una base de moles %, a menos que se diga otra cosa, siguientes:

Haluro, % en peso (base en contenido)	0,1-75 %
Acetaldehido	0 - 40 %
Acido acético	1 - 75 %
15 Anhidrido acético	0 - 80 %
Diacetato de etilideno	1 - 60 %
Dimetiléter	0 - 50 %
Acetato de metilo	5 - 90 %

20 Cuando se utilizan disolventes no extraños, ellos deberán comprender normalmente de 5 a 95 % en peso, convenientemente de 10 a 90 % en peso y con preferencia de 15 a 80 % en peso del medio de reacción en fase líquida.

25 Igualmente, en la tabla anterior no están incluidas las cantidades de monóxido de carbono e hidrógeno disueltos necesariamente presentes dentro del medio de reacción en fase líquida, con el fin de permitir que ocurra la reacción o reacciones deseadas.

30 Se observará que los medios de reacción en fase líquida dentro de las anteriores gamas de concentración, son fácilmente procesables al objeto de recuperar de los mismos

el diacetato de etilideno, debido a la amplia diferencia de volatilidades asociadas con estos materiales. En general, los haluros de metilo son materiales altamente volátiles. Por lo tanto, se pueden separar fácilmente por técnicas de destilación y/o extracción para su recuperación y reciclaje a la zona de reacción. Se puede recuperar fácilmente cualquier ácido acético y anhídrido acético presente en el sistema. Sin embargo, el diacetato de etilideno es de una volatilidad sustancialmente menor y, en consecuencia, se puede recuperar fácilmente en cualquier grado de pureza que pueda desearse. Los disolventes o diluyentes inertes, si están presentes, pueden elegirse fácilmente desde el punto de vista de características de volatilidad, para facilitar su recuperación y reemplazo.

Como se ha indicado, el proceso de la invención se verifica preferiblemente en presencia de un medio de reacción en fase líquida confinado dentro de una zona de reacción. Se puede emplear una sola zona de reacción o una pluralidad de zonas de reacción en serie o en paralelo. El proceso mismo se puede realizar en discontinuo, semicontinuo o continuo. La zona de reacción misma puede comprender uno o más autoclaves o una zona tubular alargada o una serie de tales zonas. Naturalmente, la construcción de la zona de reacción deberá ser tal que la zona de reacción pueda aguantar la temperatura y presión de reacción y deberá estar fabricada a partir de materiales inertes durante la realización de la reacción. Materiales inertes adecuados para la construcción de la zona de reacción, incluyen tántalo, zirconio, diversos aceros inoxidable, Hastelloys y similares. Convenientemente, la zona de reacción está equipada con dispositivos de eliminación de calor interno y/o externo para absorber el calor exo-

térmico de la reacción y facilitar el mantenimiento de un control de la temperatura adecuado durante el curso de la reacción. Adecuadamente, la zona de reacción está configurada para proporcionar una agitación suficiente y asegurar un contacto adecuado entre los reactantes monóxido de carbono e hidrógeno y los reactantes éter-acetato. Se puede emplear cualquier medio de agitación conveniente conocido por los expertos en la técnica, incluyendo las técnicas de vibración, sacudida, agitación, etc. Normalmente, los reactantes deberán introducirse en un punto dentro de la zona de reacción situado por debajo del nivel del medio de reacción en fase líquida mantenido en la misma, con el fin de facilitar la agitación y un contacto adecuado mediante técnicas de pulverización de gas.

El proceso de esta invención se puede efectuar en una amplia gama de temperaturas. Son adecuadas las temperaturas de, por ejemplo, 20-500°C, deseándose las temperaturas de 80-350°C y prefiriéndose las de 100-250°C. Se pueden emplear temperaturas inferiores a las mencionadas pero las mismas tienden a conducir a velocidades de reacción reducidas. Se pueden usar temperaturas superiores a las mencionadas, pero no existe ventaja particular alguna en dicha práctica.

El tiempo de reacción no es un parámetro significativo del proceso de esta invención, dependiendo en gran grado de la temperatura empleada así como de las concentraciones de reactantes. Tiempos de reacción adecuados (es decir, tiempos suficientes para que ocurra la reacción formadora de diacetato de etilideno) para las formas de realización en fase líquida, serán normalmente del orden de 0,05 a 20 horas. El tiempo de reacción en un sistema discontinuo es auto-explica-

tivo. En un sistema continuo, el punto de residencia se define como el cociente obtenido al dividir el volumen del medio de reacción en fase líquida dentro de la zona de reacción por la velocidad (en unidades de volumen por hora consistentes) a la cual se introduce a la zona de reacción el dimetiléter y/o acetato de metilo (tanto material alimentado fresco como material reciclado).

Para las formas de realización en fase líquida preferidas, la presión total de reacción es también un parámetro del proceso sin importancia, en tanto en cuanto sea suficiente para mantener el medio de reacción en fase líquida y las presiones parciales adecuadas de monóxido de carbono e hidrógeno. Presiones parciales adecuadas de monóxido de carbono e hidrógeno son del orden, cada una, preferiblemente, de 0,35 a 350 kg/cm², más preferiblemente de 1,75 a 210 kg/cm². Sin embargo, se pueden usar presiones parciales más amplias, siendo aplicables las de 0,007 a 1.050 kg/cm². Si bien se pueden emplear presiones parciales aún mayores, existe poca ventaja en su empleo y podría dar lugar a una pérdida económica sustancial como resultado de la construcción de un equipo capaz de soportar dichas presiones superiores.

La estequiometría de las ecuaciones químicas indicadas anteriormente, sugiere de la reacción resultante en la formación de diacetato de etilideno, requeriría una relación molar de monóxido de carbono a hidrógeno comprendida entre 2:1 y 4:1, en función de si se utiliza dimetiléter o acetato de metilo (o mezclas de ambos). Sin embargo, se ha encontrado que pueden emplearse relaciones molares mucho más amplias de monóxido de carbono a hidrógeno, ampliamente dentro de la gama de 1:100 a 100:1, convenientemente dentro de la

gama de 50:1 a 1:50 y preferiblemente dentro de la gama de 10:1 a 1:10. Se obtienen mejores resultados con mezclas de monóxido de carbono-hidrógeno que se aproximan a las relaciones estequiométricas de monóxido de carbono a hidrógeno. De este modo, las relaciones molares de monóxido de carbono a hidrógeno del orden de 0,5:1 a 5:1 constituyen un régimen de operación especialmente preferido.

Las relaciones molares de monóxido de carbono a hidrógeno afectan también la naturaleza de los co-productos obtenidos. Las anteriores ecuaciones indican que el co-producto formado es ácido acético. Sin embargo, se pueden obtener otros coproductos, especialmente anhídrido acético y acetaldehído. Por ejemplo, permaneciendo otras condiciones constantes en un sistema en fase líquida, al incrementar la relación molar de monóxido de carbono a hidrógeno se aumenta la relación molar de anhídrido acético a ácido acético producido. Por el contrario, al reducir la relación molar de monóxido de carbono a hidrógeno, se incrementa la relación molar de acetaldehído a ácido acético producido. Por lo tanto, el proceso de esta invención proporciona un grado considerable de flexibilidad en cuanto a la distribución de co-productos obtenibles.

Para una operación en fase líquida, las relaciones molares de monóxido de carbono más hidrógeno a dimetiléter y/o acetato de metilo utilizadas, vienen gobernadas por los criterios de presión parcial antes indicados, puesto que la presión parcial y concentración en fase líquida de estos reactantes normalmente gaseosos, se encuentran directamente inter-relacionados.

Una vez que se ha efectuado la reacción, el efluente de reacción se retira de la zona de reacción y se in-

5 introduce en una zona de destilación que puede comprender una o una serie de columnas de destilación. En estas columnas, se recuperan diacetato de etilideno y ácido acético coproducto (y/o anhídrido acético y/o acetaldehído) y se recuperan, para su recicló a la zona de reacción, materiales sin convertir o parcialmente convertidos y componentes halogenados del medio de reacción. El catalizador se puede recuperar también fácilmente para su recicló, si se desea, a la zona de reacción.

10 Como anteriormente se ha indicado, la reacción formadora de diacetato de etilideno con la cual se relaciona esta invención, se efectúa convenientemente en presencia de un catalizador de carbonilación. En la práctica preferida, este catalizador de carbonilación empleado está basado en el empleo de uno o más catalizadores de metales nobles del grupo VIII, es decir uno o más metales del grupo formado por rutenio, 15 rodio, paladio, osmio, iridio, platino. Se prefieren los basados en paladio, iridio y rodio, mientras que el rodio y/c paladio parecen ser especialmente ventajosos y, por lo tanto, se prefieren en particular.

20 El catalizador de carbonilación, adecuadamente un metal noble del grupo VIII, se puede emplear en cualquier forma conveniente, es decir, en estado de valencia 0 o en cualquier forma de valencia superior. Por ejemplo, el catalizador a añadir puede ser el metal mismo, en forma finamente 25 dividida, o se puede añadir como un carbonato, óxido, hidróxido, nitrato, yoduro, cloruro, alcóxido inferior (es decir, C_1-C_5 , tal como el metóxido o etóxido), fenóxido, o carboxilato metálico en donde el ión carboxilato se deriva de un ácido alcanóico de 1 a 20 átomos de carbono. Similarmente, se pueden 30 emplear complejos de los metales, por ejemplo, los metal-carbo-

nilos tales como iridio y rodio-carbonilo, o como otros complejos tales como los haluros de carbonilo, por ejemplo cloruro de iridio tri-carbonilo $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2$ o como los acetilacetatos, por ejemplo acetilacetato de rodio

5 $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Se pueden usar también complejos tipo ligando preformados, tales como dicloro-bis-(trifenilfosfina)paladio, dicloro-bis-(trifenilfosfina)-rodio y tricloro-tris-pirideno-rodio. Empleando rodio como ilustrativo del metal noble preferido para los catalizadores de carbonilación, formas ilustrativas en las cuales se puede añadir el catalizador de carbonilación de metal noble al sistema, incluyen, además de las ya mencionadas específicamente, óxido de rodio (Rh_2O_3), tetrarrodio dodecarbonilo, dirrodio octacarbonilo, hexarrodio hexadecarbonilo ($\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$), formato de rodio (II), acetato de rodio (II), propionato de rodio (II), butirato de rodio (II), valerato de rodio (II), naftenato de rodio (II), acetilacetato de rodiodicarbonilo, trihidroxido de rodio, indenilrodio dicarbonilo, rodio dicarbonil(1-fenilbutano-1,3)diona, tris(hexano-2,4-diona) rodio (III), tris(heptano-2,4-diona)rodio (III), tris(1-fenilbutano-1,3-diona)rodio (III), tris(3-metilpentano-2,4-diona)rodio (III), y tris(1-ciclohexilbutano-1,3-diona)rodio (III).

10
15
20

Para los sistemas de reacción en fase líquida, el catalizador de metal noble se puede emplear en forma inicial o eventualmente soluble en el medio de reacción en fase líquida, para proporcionar un sistema catalítico homogéneo. Alternativamente, pueden usarse formas insolubles (o formas solo parcialmente solubles), proporcionando un sistema catalítico heterogéneo. Resultan eficaces las cantidades de catalizador de carbonilación (calculadas como metal noble contenido basado

25
30

en la cantidad total de medio de reacción en fase líquida) tan pequeñas como aproximadamente 1×10^{-4} % en peso (1 ppm), aunque normalmente se emplearán cantidades de al menos 10 ppm, convenientemente de al menos 25 ppm y con preferencia de al
5 menos 50 ppm. El límite de concentración superior con respecto a la cantidad de catalizador de carbonilación, parece estar controlado más por factores económicos que por cualquier ventaja que se pueda observar bien en la velocidad o bien en la selectividad. Estos límites sugerirían normalmente que no se
10 empleara en general más de 50.000 ppm de metal noble contenido. Un balance óptimo entre la velocidad de reacción y factores económicos, sugerirían normalmente el empleo de cantidades de catalizador de carbonilación de metal noble, basado con respecto al peso total de medio de reacción en fase líquida, del
15 orden de 10 a 50.000 ppm aproximadamente, convenientemente entre 100 y 25.000 ppm aproximadamente y con preferencia entre 500 y 10.000 ppm aproximadamente.

La eficacia de estos sistemas catalíticos de metal noble preferidos, como ya se ha indicado anteriormente, se realza, particularmente con respecto a la velocidad
20 de reacción y concentración de los productos deseados, por el uso simultáneo de promotores. Los promotores eficaces pueden ser inorgánicos u orgánicos o pueden ser mezclas (o compuestos) de especies tanto orgánicas como inorgánicas.

Promotores orgánicos adecuados son los materiales no hidrocarbonados capaces de formar un compuesto de
25 coordinación con el catalizador de metal noble del grupo VIII, conteniendo dentro de su estructura molecular uno o más pares de electrones disponibles para la formación de enlaces coordinados con el catalizador de metal noble. Dichos promotores
30

se pueden introducir simultaneamente con los reactantes en la zona de reacción o se pueden incorporar juntamente con el metal noble del grupo VIII mediante formación de complejos ligandos con el metal noble antes de la introducción del complejo metal noble-ligando a la zona de reacción. Cuando se usan complejos de ligandos preformados, no es necesario el uso simultáneo de promotores (orgánicos o inorgánicos), aunque desde luego pueden emplearse si así desea.

Promotores orgánicos adecuados son compuestos que contienen órgano-fosfina, órgano-arsina, órgano-estibina, órgano-hidrógeno y órgano-oxígeno. Son clases preferidas los promotores de órgano-fosfina y órgano-nitrógeno

Compuestos que contienen oxígeno adecuados, capaces de funcionar como promotores orgánicos en este sistema, son aquellos que contienen grupos funcionales tales como los grupos hidroxilo fenólico, carboxilo, carbonilo, carbonilo y similares. Compuestos que tienen órgano-nitrógeno adecuados son aquellos que contienen grupos amino, imino y nitrilo. Se pueden emplear materiales que contienen tanto átomos de oxígeno como de nitrógeno.

Promotores orgánicos conteniendo oxígeno, indicados a modo ilustrativo pero no limitativo, son ácido glicólico, ácido metoxiacético, ácido etoxiacético, ácido diglicólico, ácido tioglicólico, ácido benzóico, ácido piro-melítico, ácido toluico, tetrahydrofurano, dioxano, tetrahydro-pirano, pirocatecol, ácido cítrico, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-n-propoxietanol, 2-n-butiletanol, 1,2,3-trihidroxibenceno, 1,2,4-trihidroxibenceno, 2,3-dihidroxinaftaleno, ciclohexano-1,2-diol, 1,3-epoxipropano, 1,2-dimetoxibenceno, 1,2-dietoxibenceno, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, 1,2-di-n-propoxietano, 1,2-di-n-butoxietano, pentano-2,4-

diona, hexano-2,4-diona, heptano-3,5-diona, octano-2,4-diona, 1-fenilbutano-1,3-diona, 3-metilpentano-2,4-diona; los mono- y dialquiléteres de propilenglicol, de dietilenglicol, de dipropilenglicol; y similares.

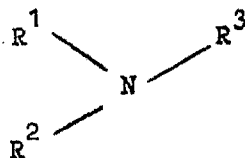
5 Promotores orgánicos que contienen nitrógeno, adecuados, incluyen, a modo ilustrativo, pirrol, pirrolidina, piridina, piperidina, pirimidina, las picolinas, pirazina (y sus derivados N-alquilo inferior-sustituídos, significando
10 alquilo inferior C₁-C₅ tal como N-metilpirrolidina), benzo-triazol, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetra-etiletildiamina, N,N,N',N'-tetra-n-propiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilmetildiamina, N,N,N',N'-tetraetilmetilendiamina, N,N,N',N'-tetraisobutilmetildiamina, piperazina, N-metilpiperazina, N-etilpiperazina, 2-metil-N-metilpiperazina 2,2'-dipiridilo, 2,2'-dipiridilo metil-sustituído,
15 2,2'-dipiridilo etil-sustituído, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano metil-sustituído, purina, 2-aminopiridina, 2-(dimetilamino)piridina, 1,10-fenantrolina, 1,10-fenantrolina metil-sustituído, 2-(dimetilamino)-6-metoxiquinolina, 7-cloro-1,10-fenantrolina, 4-trietilsilil-2,2'-
20 dipiridilo, 5-(tiapentil)-1,10-fenantrolina, tri-n-butildiamina, y similares.

Promotores orgánicos adecuados que contienen tanto átomos de oxígeno como de nitrógeno son etanolamina,
25 dietanolamina, isopropanolamina, di-n-propanolamina, N,N-dimetilglicina, N,N-dietilglicina, 1-metil-2-pirrolidinona, 4-metilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametilurea, ácido iminodiacético, ácido N-metiliminodiacético, N-metildietanolamina, 2-hidroxipiridina, 2-hidroxipiridina metil-sustituída, ácido
30 picolínico, ácido picolínico metil-sustituído, ácido nitrilo-

5 triacético, 2,5-dicarboxipiperazina, ácido N-(2-hidroxi-
etil)-iminodiacético, ácido etilendiaminatetraacético, 2,6-dicarbo-
xipiridina, 8-hidroxiquinolina, 2-carboxiquinolina, ácido
ciclohexano-1,2-diamina-N,N,N',N'-tetraacético, el éster de
tetrametilo de ácido etilendiaminatetraacético y similares.

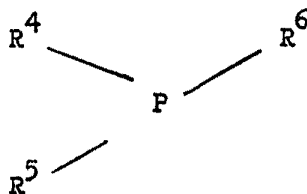
10 Estibinas y arsinas adecuadas pueden ejempli-
ficarse por los siguientes materiales ilustrativos: trimetil-
arsina, trietilarsina, triisopropilestibina, etildiisopropil-
estibina, triciclohexilarsina, trifenilestibina, tri(o-tolil)-
estibina, fenildiisopropilarsina, fenildiamilestibina, difenil-
etilarsina, tris(dietilaminometil)estibina, etilen-bis(dife-
nilarsina), hexametilenbis(diisopropilarsina), pentametilen-bis
(dietilestibina), etc.

15 Promotores orgánicos preferidos son los compues-
tos de órgano-nitrógeno u órgano-fósforo en donde los átomos
de nitrógeno o fósforo son, al menos en parte, trivalentes.
Muchos de estos compuestos preferidos pueden contener también
átomos de oxígeno tales como, por ejemplo, 1-metil-2-pirroli-
dinona y N,N,N',N'-tetrametilurea. En especial se prefieren
20 las aminas terciarias de fórmula:



25 en donde R^1 , R^2 y R^3 , iguales o diferentes, son radicales al-
quilo, cicloalquilo o arilo, teniendo cada uno de ellos pre-
feriblemente hasta 10 átomos de carbono aproximadamente.
Igualmente, se prefieren en especial las aminas heterocíclicas
del tipo piridina, tales como piridina misma, las picolíneas,

quinolina y metilquinolina. También se prefieren especialmente las fosfinas terciarias de fórmula:



5 en la que R^4 , R^5 y R^6 se definen como anteriormente en conexión con R^1 , R^2 y R^3 respectivamente. Ejemplos de fosfinas particularmente adecuadas incluyen trimetilfosfina tri-*t*-butilfosfina, tri-*n*-butilfosfina, triciclohexilfosfina y trifenilfosfina.

10 La cantidad de promotor orgánico empleada está relacionada con la cantidad de catalizador de metal noble dentro de la zona de reacción. Normalmente, la cantidad es tal que en la zona de reacción está presente al menos 0,1, convenientemente al menos 0,2 y con preferencia al menos 0,3 moles de compuesto promotor por mol de metal noble. Por otro lado, 15 se observa alguna ventaja cuando se utilizan grandes excesos de promotor orgánico por mol de catalizador de metal noble. Por lo tanto, normalmente una operación con más de 500 moles de promotor por mol de catalizador de metal noble en la zona de reacción, no deberá utilizarse. Convenientemente debe 20 usarse menos de 200 moles de promotor por mol de metal noble y con preferencia menos de 100 moles de promotor por mol de catalizador de metal noble. Se obtienen resultados particularmente ventajosos cuando el número de moles de promotor orgánico por mol de catalizador de metal noble dentro de la zona de 25 reacción, es de 0,2 a 200 moles por mol, con preferencia de

0,3 a 100 moles por mol.

5 Las relaciones anteriores de promotor orgánico a metal noble suponen desde luego que el promotor y metal noble se introduzcan a la zona de reacción en forma de especies distintas. Cuando, y como también se ha indicado como practicable, se utilizan complejos preformados de promotor orgánico-metal noble-ligando, la cantidad de promotor está gobernada naturalmente por la estequiometría del complejo. Se puede añadir entonces más promotor a la zona de reacción durante el curso de la reacción, bien periódicamente o bien 10 continuamente, para facilitar el mantenimiento de la estabilidad del complejo si así se desea.

15 Un tipo adicional de catalizadores de metales nobles, orgánicamente promovidos, útiles como catalizadores de carbonilación para el proceso de esta invención, son aquellos en los cuales el metal catalítico noble está químicamente enlazado a un sustrato polimérico que puede ser orgánico o inorgánico. Dichos complejos metal-polímero son claramente heterogéneos en el sentido físico, a causa de ser insolubles; sin embargo, los mismos exhiben características químicas más 20 cercanas a los catalizadores homogéneos que a los heterogéneos. Dichos complejos de metal-polímero y los procedimientos para su preparación son conocidos; véase Michalska, Z. M. y Webster, D.E. "Supported Homogeneous Catalysts", CHEMTECH, Feb. 1975, 25 páginas 117-122 y las referencias allí citadas. Los complejos particularmente adecuados para usarse en esta invención, comprenden metal noble enlazado a un sustrato de sílice, cloruro de polivinilo o poliestireno-divinilbenceno reticulado, mediante enlaces fosfina, sililo, amina o sulfuro.

30 Promotores inorgánicos eficaces incluyen los

5 elementos (y compuestos de elementos) que tienen pesos atómicos superiores a 5 de los grupos IA, IIA, IIIA, IVB, VIB, los metales no nobles del grupo VIII y los metales de los grupos de lantánido y actínido de la Tabla Periódica. Particularmente preferidos son los metales de peso atómico inferior de cada uno de estos grupos, por ejemplo aquellos que tienen pesos atómicos inferiores a 100 y especialmente preferidos son los metales del grupo VIB y los metales no nobles del grupo VIII. En general, los elementos más preferidos son litio, magnesio, calcio, titanio, cromo, hierro, cobalto, níquel y aluminio. Más preferidos son litio, cromo, cobalto, hierro y níquel, especialmente cromo.

15 Los promotores inorgánicos se pueden emplear en su forma elemental, por ejemplo como metales finamente divididos o en polvo, o se pueden usar como compuestos de diversos tipos, tanto orgánicos como inorgánicos, que son eficaces para introducir el elemento como el catión en el sistema de reacción, bajo las condiciones de reacción. Así, compuestos típicos de los elementos promotores incluyen óxidos, hidróxidos, haluros (preferiblemente bromuros y yoduros), oxihaluros, hidruros, carbonilos, alcóxidos, nitratos, nitritos, fosfatos, fosfitos y similares. Compuestos orgánicos especialmente preferidos son las sales de ácidos monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, nafténicos y aralifáticos, por ejemplo alcanoatos tales como los acetatos, butiratos, decanoatos, lauratos, estearatos, benzoatos y similares. Otros compuestos adecuados incluyen los metal-alquilos así como los quelatos, compuestos asociados y sales enólicas. Particularmente preferidas son las formas elementales, compuestos que son bromuros y yoduros y sales de ácidos orgánicos, preferiblemente aceta-

20

25

30

tos. Si se desea, se pueden usar mezclas de promotores inorgánicos, especialmente mezclas de elementos de diferentes grupos de la Tabla Periódica.

5 La cantidad de promotor inorgánico puede variar ampliamente, pero con preferencia se utiliza en una cantidad tal que dentro de la zona de reacción esté contenido de 0,0001 a 100 moles por mol de catalizador de metal noble del grupo VIII, más preferiblemente de 0,1 a 10 moles por mol de catalizador.

10 Desde luego, es también practicable, y a veces ventajoso, usar promotores tanto orgánicos como inorgánicos en combinación con el catalizador de metal noble. Así, por ejemplo pueden emplearse como promotores (en combinación con los catalizadores de metales nobles paladio y rodio especialmente preferidos), los sistemas que son solamente orgánicos, 15 tales como, por ejemplo, las aminas terciarias, compuestos de nitrógeno heterocíclico del tipo piridina o fosfinas terciarias. En lugar de los tipos orgánicos se pueden usar promotores inorgánicos, especialmente cromo, hierro, níquel o cobalto 20 y más preferiblemente cromo. Sin embargo, el empleo de promotores de fosfinas o aminas en combinación con cromo, hierro, níquel o cobalto y más preferiblemente con cromo, es practicable y resulta altamente eficaz.

25 Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar adicionalmente la invención anteriormente descrita, pero no intentan limitar el alcance de la misma. A menos que se diga lo contrario, todas las partes y porcentajes de los siguientes ejemplos se expresan en peso. En estos ejemplos, el término "fase líquida" significa la porción líquida de la mezcla de reacción distinta a los componentes catalíticos disueltos. 30

(incluyendo la fuente de haluro) que puede estar presente y distinta a cualquier disolvente empleado.

EJEMPLO 1

5 En un autoclave de 3,78 litros, acoplado
con un agitador tipo turbina, se cargan 60 partes de acetato
de metilo, 1 parte de trihidrato de cloruro de rodio, 3 partes
de 3-picolina y 20 partes de yoduro de metilo. El autoclave
se sella entonces y se presuriza a 35 kg/cm² relativos con
monóxido de carbono. En este momento, se añade hidrógeno al
10 autoclave, elevando la presión del mismo a 70 kg/cm² relati-
vos. El autoclave y su contenido se calienta luego a 150°C
y se mantiene a esta temperatura durante 3 horas, tras lo
cual el autoclave se deja enfriar, se despresuriza y se anali-
za la fase líquida del mismo por técnicas cromatográficas
15 de gases (G.C.). La fase líquida resulta contener 44 % en peso
de diacetato de etilideno, 6,5 % en peso de anhídrido acético
y 0,6 % en peso de acetaldehído, junto con una cantidad sus-
tancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consis-
te principalmente en componentes sin convertir de la carga
20 inicial.

EJEMPLO 2

Se utiliza el procedimiento e instalación del
ejemplo 1 usando como carga inicial 60 partes de acetato de
metilo, 1,6 partes de acetato de paladio, 10 partes de trife-
25 nilfosfina y 20 partes de yoduro de metilo. Se añaden monóxi-
do de carbono e hidrógeno del mismo modo y a la misma presión
utilizada en el ejemplo 1. La reacción se continúa durante 17
horas a 135°C. El análisis de los productos de reacción por
técnicas de G.C., indica que el efluente de reacción contiene
30 34 % en peso de diacetato de etilideno y 5,3 % en peso de

acetaldehído, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componentes sin convertir de la carga inicial.

EJEMPLO III

5 Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 60 partes de acetato de metilo, 5 partes de dicloro-bis-(trifenilfosfina)paladio, 2 partes de trifenilfosfina y 20 partes de yoduro de metilo. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno del mismo modo y a la misma presión del ejemplo I. La reacción se continua durante 17 horas a 135°C. El análisis de los productos de reacción por técnicas de G.C. indica que el efluente de reacción contiene 31% en peso de diacetato de etilideno y 9,6% en peso de acetaldehído, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componentes sin convertir de la carga inicial.

10

15

EJEMPLO IV

20 Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 60 partes de acetato de metilo, 1 parte de trihidrato de cloruro de rodio, 3 partes de cromo carbonilo y 20 partes de yoduro de metilo. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno del mismo modo y a la misma presión del ejemplo I. La reacción se continua durante 4 horas a 150°C. El análisis de los productos de reacción por técnicas de G.C. indica que el efluente de reacción contiene 13% en peso de diacetato de etilideno, 0,6% en peso de acetaldehído, y 17,8% en peso de anhídrido acético, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componentes sin convertir de la carga inicial.

25

30

EJEMPLO V

5 Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 60 partes de acetato de metilo, 1 parte de trihidrato de cloruro de rodio y 20 partes de yoduro de metilo. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno del mismo modo y a la misma presión del ejemplo I. La reacción se continua durante 3 horas a 150°C. El análisis del efluente reacción por técnicas de G.C. indica que no se obtienen productos. De este modo, este ejemplo ilustra las ventajas que surgen del uso conjunto de un promotor orgánico y/o inorgánico junto con un catalizador de metal noble, como en los ejemplos anteriores.

EJEMPLO VI

15 Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 60 partes de acetato de metilo, 2 partes de dicloro-bis-(trifenilfosfina)rodio, 3 partes de trifenilfosfina y 20 partes de yoduro de metilo. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno del mismo modo y a la misma presión del ejemplo I. La reacción se continua durante 20 3 horas a 150°C. El análisis de los productos de reacción por técnicas de G.C. indica que el efluente de reacción contiene 13% en peso de diacetato de etilideno y 7,4% en peso de acetaldehído, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componentes sin convertir de la carga inicial.

EJEMPLO VII

30 Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 60 partes de acetato de metilo, 1 parte de cloruro de paladio, 3 partes de cromo carbonilo, 3 partes de yoduro de metilo. Se añaden monóxido de carbono e

hidrógeno del mismo modo y a la misma presión del ejemplo I. La reacción se continua durante 3,5 horas a 150°C. El análisis de los productos de reacción por técnicas de G.C. indica que el efluente de reacción contiene 2% en peso de diacetato de etilideno y 7% en peso de acetaldehído, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componentes sin convertir de la carga inicial. Este experimento se repite pero la reacción se continua durante solo 2 horas. El análisis G.C. de la fase líquida indica que contiene 10% en peso de diacetato de etilideno y 10% en peso de acetaldehído, siendo el resto de nuevo una cantidad sustancial de ácido acético y componentes sin convertir de la carga inicial, no estando presente anhídrido acético.

EJEMPLO VIII

Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 60 partes de acetato de metilo, 1,2 partes de cloruro de paladio y 20 partes de yoduro de metilo. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno del mismo modo y a la misma presión del ejemplo I. La reacción se continua durante 17 horas a 135°C. El análisis del efluente de reacción por técnicas de G.C. indica que no se obtienen productos de reacción. Así, este ejemplo, al igual que el ejemplo V, ilustra las ventajas que surgen del uso conjunto de un promotor orgánico y/o inorgánico junto con un catalizador de metal noble.

EJEMPLO IX

Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 60 partes de acetato de metilo, 2 partes de tricloro-tris(piridina)rodio y 20 partes

de yoduro de metilo. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno del mismo modo y a la misma presión del ejemplo I. La reacción se continua durante 3 horas a 155°C. El análisis de los productos de reacción por técnicas de G.C. indica que el efluente de reacción contiene 25% en peso de diacetato de etilideno y 42% en peso de anhídrido acético, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componentes sin convertir de la carga inicial. No se encontró acetaldehído.

EJEMPLO X

Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 60 partes de acetato de metilo, 1,3 partes de cloruro de paladio, 6 partes de tri-n-butilfosfina y 20 partes de yoduro de metilo. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno como en el ejemplo I, excepto que las presiones usadas son de 21 y 42 Kg/cm² relativos, respectivamente. La reacción se continua durante 17 horas a 135°C. El análisis de los productos de reacción por técnicas de G.C. indica que el efluente de reacción contiene 12,4% en peso de diacetato de etilideno y 12% en peso de acetaldehído, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componentes sin convertir de la carga inicial.

EJEMPLO XI

Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 100 partes (base molar) de acetato de metilo, 17 partes (base molar) de yoduro de metilo y 0,4 partes (base molar) de un complejo preformado de rodio piridina ligando de fórmula Rh Cl₃ (piridina)₃. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno del mismo modo y a la

misma presión del ejemplo I. La reacción se continua durante 17 horas a 150°C. El análisis de los productos de reacción por técnicas de G.C. indica que el efluente de reacción contiene 13 moles % de diacetato de etilideno, nada de acetaldehído y nada de anhídrido acético. El efluente contiene una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componentes sin convertir de la carga inicial. Este ejemplo ilustra el empleo de un complejo metal noble-ligando preformado en lugar de un promotor orgánico añadido como tal.

EJEMPLO XII

Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 60 partes de acetato de metilo, 1,6 partes de diacetato de paladio, 10 partes de trifosfina y 20 partes de yoduro de metilo. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno como en el ejemplo I excepto que las presiones usadas son de 21 y 42 Kg/cm² relativos respectivamente. La reacción se continua durante 17 horas a 135°C. El análisis de los productos de reacción por técnicas de G.C. indica que el efluente de reacción contiene 14% en peso de diacetato de etilideno, 0,4% en peso de acetaldehído y 2% en peso de anhídrido acético, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componentes sin convertir de la carga inicial.

EJEMPLO XIII

Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 60 partes de acetato de metilo, 1,6 partes de diacetato de paladio, 2 partes de imidazol y 20 partes de yoduro de metilo. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno como en el ejemplo I excepto que las presio-

nes usadas son de 21 y 42 Kg/cm² relativos respectivamente. La reacción se continua durante 17 horas a 135°C. El análisis de los productos de reacción por técnicas de G.C. indica que el efluente de reacción contiene 3,4% en peso de diacetato de etilideno y 6,1% en peso de acetaldehído, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componentes sin convertir de la carga inicial.

5

EJEMPLO XIV

Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 60 partes de acetato de metilo, 1,6 partes de diacetato de paladio, 3 partes de cromo carbonilo, 15 partes de N,N-dimetilacetamida y 20 partes de yoduro de metilo. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno del mismo modo y a la misma presión del ejemplo I. La reacción se continua durante 17 horas a 135°C. El análisis de los productos de reacción por técnicas de G.C. indica que el efluente de reacción contiene 27% en peso de diacetato de etilideno y 3,3 en peso de acetaldehído, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componentes sin convertir de la carga inicial.

10

15

20

EJEMPLO XV

Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 60 partes de acetato de metilo, 1,6 partes de diacetato de paladio, 10 partes de hexametilfosforamida y 20 partes de yoduro de metilo. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno del mismo modo y a la misma presión del ejemplo I. La reacción se continua durante 17 horas a 135°C. El análisis de los productos de reacción por

25

30

técnicas de G.C. indica que el efluente de reacción contiene 21,7% en peso de diacetato de etilideno y 1,6% en peso de acetaldehído, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componenetas sin convertir de la carga inicial. La hexametilfosforamida empleada en este ejemplo es ilustrativa de un promotor tipo nitrógeno en lugar de un promotor tipo fósforo ya que, en este compuesto, el átomo de fósforo se encuentra en estado de valencia +6 y no posee un par de electrones disponible para la formación de un enlace coordinado con el catalizador de metal noble.

EJEMPLO XVI

Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 60 partes de acetato de metilo, y 1,6 partes de diacetato de paladio, 10 partes de N,N-diciclohexilmetilamina y 20 partes de yoduro de metilo. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno del mismo modo y a la misma presión del ejemplo I. La reacción se continua durante 17 horas a 135°C. El análisis de los productos de reacción por técnicas de G.C. indica que el efluente de reacción contiene 14,6% en peso de diacetato de etilideno y 4,9% en peso de acetaldehído, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componentes sin convertir de la carga inicial.

EJEMPLO XVII

Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 30 partes de dimetileter, 43 partes de acetato de metilo, 2 partes de dicloruro de paladio, 10 partes de trifenilfosfina y 31 partes de yoduro de metilo. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno como en

el ejemplo I excepto que las presiones usadas son de 21 y 21 Kg/cm² relativos, respectivamente. La reacción se continua durante 17 horas a 150°C. El análisis de los productos de reacción por técnicas de G.C. indica que el efluente de reac-

5 ción contiene 2% en peso de diacetato de etilideno y 44% en peso de acetato de metilo, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componentes sin convertir de la carga inicial.

EJEMPLO XVIII

10 Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 60 partes de acetato de metilo, 3 partes de cromo-carbonilo, 3 partes de trihidrato de tricloruro de rodio y 26 partes de yoduro de N-metilpiridinio. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno como en

15 el ejemplo I excepto que las presiones usadas son de 21 y 21 Kg/cm² relativos respectivamente. La reacción se continua durante 17 horas a 150°C. El análisis de los productos de reacción por técnicas de G.C. indica que el efluente de reac-

20 ción contiene 41,2% en peso de diacetato de etilideno y 19% en peso de anhídrido acético, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componenates sin convertir de la carga inicial.

EJEMPLO XIX

25 Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 60 partes de acetato de metilo, 3 partes de trihidrato de cloruro de rodio y 20,5 partes de yoduro de cromo (CrI₃). Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno como en el ejemplo I excepto que las presiones

30 usadas son de 21 y 21 Kg/cm² relativos respectivamente. La

reacción se continúa durante 17 horas a 150°C. El análisis de los productos de reacción por técnicas de G.C. indica que el efluente de reacción contiene 5,2% en peso de diacetato de etilideno y 10% en peso de anhídrido acético, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componentes sin convertir de la carga inicial.

Los ejemplos XVIII y XIX ilustran la flexibilidad de este proceso en relación a la fuente de haluro puesto que en ninguno de los ejemplos se carga haluro metálico, haluro acético o haluro de hidrógeno. El ejemplo XVIII ilustra que los compuestos orgánicos halogenados son adecuados como fuentes de haluros, mientras que el ejemplo XIX ilustra el uso de materiales inorgánicos como fuentes de haluros.

EJEMPLO XX

Se emplea el procedimiento e instalación del ejemplo I usando como carga inicial 100 partes (base molar) de acetato de metilo, 17 partes (base molar) de yoduro de metilo, 0,9 partes (base molar) de acetato de paladio ($\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$) y 4 partes (base molar) de benzotriazol. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno como en el ejemplo I excepto que las presiones usadas son de 21 y 21 Kg/cm^2 relativos respectivamente. La reacción se continua durante 16 horas a 152°C. El análisis de los productos de reacción por técnicas de G.C. indica que el efluente de reacción contiene 20% en peso de diacetato de etilideno, 2% en peso de anhídrido acético y 3% en peso de acetaldehído, junto con una cantidad sustancial de ácido acético. El resto de la fase líquida consiste principalmente en componentes sin convertir de la carga inicial.

La porción del efluente obtenido en este ejemplo,

que corresponde a la cresta de adsorción de diacetato de etilideno durante el análisis cromatográfico de gas, se pasa, tras la desorción, a través de una trampa de hielo-agua con el fin de condensar y recuperar el diacetato de etilideno. El diacetato de etilideno así obtenido se analiza por técnicas de espectrografía infra-roja, encontrándose que tiene un espectro infra-rojo idéntico al de una muestra comercialmente obtenida de diacetato de etilideno puro, confirmando así la identidad del producto y la validez de las técnicas cromatográficas de gas usadas para el análisis en este y en los otros ejemplos aquí presentados.

EJEMPLO XXI

En un recipiente a presión, revestido de cristal, y presurizado a 42 Kg/cm² relativos a temperatura ambiente con monóxido de carbono e hidrógeno (relación 95:5), se cargan 100 partes de acetato de metilo, 36,6 partes de yoduro de metilo, 3,5 partes de acetato de paladio, 8 partes de trifosfina y 24 partes de cromo carbonilo, y el recipiente se encierra luego y se calienta con agitación a 150°C durante 6 horas. Se suministra continuamente una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (relación 95:5) para mantener una presión total continua en el recipiente de 70 Kg/cm² relativos. Después de un tiempo de reacción de 6 horas, el análisis G.C. de la fase líquida indica que ésta contiene 14,2% en peso de diacetato de etilideno, 19,1% en peso de acetato de metilo, 59,8% en peso de anhídrido acético y 6,9% en peso de ácido acético.

EJEMPLO XXII

En un recipiente a presión, revestido de cristal, y presurizado a 42 Kg/cm² relativos a temperatura ambiente

5 con monóxido de carbono e hidrógeno (relación 97,5:2,5), se cargan 100 partes de acetato de metilo, 27 partes de yoduro de metilo, 2,6 partes de acetato de paladio, 6 partes de trifenilfosfina y 17,9 partes de cromo carbonilo, y el recipiente se cierra luego y se calienta con agitación a 150°C durante 6 horas. Se suministra continuamente una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (relación 97,5:2,5) para mantener una presión total continua en el recipiente de 70 Kg/cm² relativos. Después de un tiempo de reacción de 6 horas, el análisis G.C. de la fase líquida indica que ésta contiene 7,1% en peso de diacetato de etilideno, 24,9% en peso de acetato de metilo, 63,8% en peso de anhídrido acético y 4,2% en peso de ácido acético.

EJEMPLO XXIII

15 En un reactor a presión, revestido de cristal, y presurizado a 52,5 Kg/cm² relativos con 97,3% de monóxido de carbono y 2,7% de hidrógeno, se cargan 100 partes de acetato de metilo, 12,5 partes de yoduro de metilo, 2,3 partes de acetato de paladio, 5,5 partes de trifenilfosfina y 18 partes de cromo carbonilo, y el recipiente se cierra luego y se calienta con agitación a 150°C durante 14 horas. El análisis G.C. de la fase líquida indica que ésta contiene 10% en peso de diacetato de etilideno, 18% en peso de acetato de metilo, 68% en peso de anhídrido acético y 4% en peso de ácido acético.

25 EJEMPLO XXIV

En un recipiente a presión, revestido de cristal, y presurizado a 52,5 Kg/cm² relativos con 98,7% de monóxido de carbono y 1,3% de hidrógeno, se cargan 100 partes de acetato de metilo, 12,5 partes de yoduro de metilo, 2,3

partes de acetato de paladio, 5,5 partes de trifenilfosfina y 18 partes de cromo carbonilo, y el recipiente se cierra luego y se calienta con agitación a 150°C durante 14 horas. El análisis G.C. de la fase líquida indica que ésta contiene 7% en peso de diaceta de etilideno, 15% en peso de acetato de metilo, 75% en peso de anhídrido acético y 3% en peso de ácido acético.

EJEMPLO XXV

En un recipiente a presión, revestido de cristal, y presurizado a 52,5 Kg/cm² relativos con 93,3% de monóxido de carbono y 6,7% de hidrógeno, se cargan 100 partes de acetato de metilo, 12,5 partes de yoduro de metilo, 2,3 partes de acetato de paladio, 5,5 partes de trifenilfosfina y 18 partes de cromo carbonilo, y el recipiente se cierra luego y se calienta con agitación a 150°C durante 3 horas. El análisis G.C. de la fase líquida indica que ésta contiene 21% en peso de diacetato de etilideno, 38% en peso de acetato de metilo, 29% en peso de anhídrido acético y 12% en peso de ácido acético.

EJEMPLO XXVI

En un recipiente a presión, Hastelloy-C, y presurizado a 42 Kg/cm² relativos a temperatura ambiente con monóxido de carbono e hidrógeno (relación 3:1), se cargan 100 partes de acetato de paladio, 6,2 partes de trifenilfosfina y 20,6 partes de cromo carbonilo, y el recipiente se cierra luego y se calienta con agitación a 150°C durante 9 horas. Se suministra continuamente una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (relación 3:1) para mantener una presión total continua en el recipiente de 63 Kg/cm² relativos. Después de un tiempo de reacción de 9 horas, el análisis

G.C. de la fase líquida que ésta contiene 42% en peso de diacetato de etilideno, 16% en peso de acetato de metilo, 1% en peso de acetaldehído, 23% en peso de anhídrido acético y 18% en peso de ácido acético.

5

EJEMPLO XXVII

10

En un recipiente a presión, Hastelloy-C, y presurizado a 42 Kg/cm² relativos a temperatura ambiente con monóxido de carbono e hidrógeno (relación 2:1), se cargan 100 partes de acetato de metilo, 18,8 partes de yoduro de metilo 34 partes de anhídrido acético, 3,6 partes de acetato de paladio, 8 partes de trifenilfosfina y 55 partes de triyoduro de cromo, y el recipiente se cierra luego y se calienta con agitación a 160°C durante 2,5 horas. Se suministra continuamente una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (relación 2:1) para mantener una presión total continua en el recipiente de 63 Kg/cm² relativos. Después de un tiempo de reacción de 1,5 horas, el análisis G.C. de la fase líquida indica que ésta contiene 30% en peso de diacetato de etilideno, 33% en peso de acetato de metilo, 0,3% en peso de acetaldehído, 20% en peso de anhídrido acético y 16,7% en peso de ácido acético.

15

20

EJEMPLO XXVIII

25

En un recipiente a presión, Hastelloy-G, y presurizado a 42 Kg/cm² relativos a temperatura ambiente con monóxido de carbono e hidrógeno (relación 1:1), se cargan 100 partes de acetato de metilo, 65 partes de yoduro de metilo, 5,2 partes de acetato de paladio, 7,9 partes de trifenilfosfina, 9,5 partes de cromo carbonilo, y 130 partes de diacetato de etilenglicol como disolvente, y el recipiente se cierra luego y se calienta con agitación a 150°C durante 10 horas.

30

Se suministra continuamente una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (relación 1:1) para mantener una presión total continua en el recipiente de 59,5 Kg/cm² relativos. Después de un tiempo de reacción de 10 horas, el análisis G.C. de la fase líquida indica que ésta contiene 48,8% en peso de diacetato de etilideno, 0,6% en peso de acetaldehido, 13% en peso de acetato de metilo, 11,6% en peso de anhídrido acético y 26% en peso de ácido acético.

5

EJEMPLO XXIX

En un recipiente a presión, revestido de cristal, y presurizado a 70 Kg/cm² relativos con 70% de monóxido de carbono y 30% de hidrógeno, se cargan 100 partes de acetato de metilo, 34 partes de yoduro de metilo, 1,7 partes de acetato de paladio y 17 partes de trifenilfosfina y el recipiente se cierra luego y se calienta con agitación a 150°C durante 6 horas. El análisis G.C. de la fase líquida indica que ésta contiene 33% en peso de diacetato de etilideno, 43% en peso de acetato de metilo, 5% en peso de acetaldehido y 19% en peso de ácido acético.

10

15

20

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.

25

REIVINDICACIONES

=====

5

1.- Procedimiento para preparar diacetato de etilideno, caracterizado porque comprende poner en contacto (a) al menos un miembro del grupo consistente en acetato de metilo y dimetiléter, (b) monóxido de carbono y (c) hidrógeno, con una fuente de haluro, siendo éste último al menos un miembro del grupo consistente en bromuro y yoduro, dentro de una zona de reacción bajo condiciones sustancialmente anhidras, en presencia de un catalizador eficaz para promover la formación de dicho diacetato de etilideno.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contacto tiene lugar en presencia de un medio de reacción en fase líquida, sustancialmente anhidro, confinado dentro de la zona de reacción.

15

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador comprende un metal noble del grupo VIII.

20

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el metal noble del grupo VIII se emplea en combinación con un promotor.

25

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el promotor es un material no hidrocarbonado, orgánico, que contiene dentro de su estructura molecular al menos un átomo rico en electrones que posee al menos un par de electrones disponible para la formación de un enlace coordinado con el metal noble del grupo VIII.

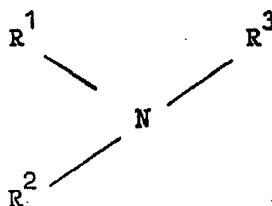
6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el promotor se elige entre al menos un miembro del grupo consistente en compuestos de organofos-

fina, organoarsina, organoestidina, organonitrógeno y organooxígeno.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el promotor es un compuesto de organonitrógeno que contiene al menos un grupo funcional elegido entre radicales amino, imino y nitrilo.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el promotor es un compuesto de organooxígeno que contiene al menos un grupo funcional elegido entre radicales hidroxilo fenólico, carboxilo, carboniloxi y carbonilo.

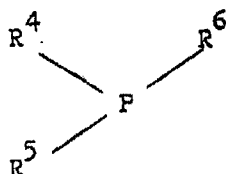
15 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el promotor se elige entre al menos un miembro del grupo consistente en (a) aminas terciarias de fórmula



en la que R^1 , R^2 y R^3 se eligen cada uno del grupo consistente en radicales alquilo, cicloalquilo y arilo y (b) aminas heterocíclicas del tipo piridina.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque R^1 , R^2 y R^3 no tienen cada uno más de 10 átomos de carbono.

25 11.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el promotor es una fosfina terciaria de fórmula



en la que R^4 , R^5 y R^6 se eligen cada uno del grupo consistente en radicales alquilo, cicloalquilo y arilo.

5

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque R^4 , R^5 y R^6 no tienen cada uno más de 10 átomos de carbono.

10

13.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el promotor es inorgánico y se elige entre al menos un elemento que tiene un peso atómico superior a 5 de los grupos IA, IIA, IIIA, IVB, VIB, los metales no nobles del grupo VIII, los metales de la serie de lantánidos y los metales de la serie de actínidos de la tabla periódica.

15

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el elemento tiene un peso atómico inferior a 1000.

20

15.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el promotor inorgánico es al menos un metal del grupo consistente de los metales del grupo VIB y los metales no nobles del grupo VIII.

25

16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el promotor inorgánico se elige entre al menos un miembro del grupo consistente en cromo, cobalto, hierro y níquel.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el promotor inorgánico es cromo.

18.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la cantidad de promotor orgánico empleada es de al menos 0,1 moles por mol de metal noble presente dentro de la zona de reacción.

19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque la cantidad de promotor orgánico empleada no es superior a 500 moles de promotor por mol de catalizador de metal noble dentro de la zona de reacción.

5

20.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la cantidad de promotor inorgánico es de 0,0001 moles a 100 moles por mol de catalizador de metal noble del grupo VIII presente dentro de la zona de reacción.

10

21.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el haluro es yoduro.

22.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el metal noble se elige entre al menos un miembro del grupo consistente en paladio y rodio.

15

23.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque el metal noble es paladio y el haluro es yoduro.

24.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque el metal noble es rodio y el haluro es yoduro.

20

25.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la relación molar de (a) agua más los equivalentes molares de grupos hidroxilo alcohólicos a (b) número de moles de dimetiléter más acetato de metilo, dentro del medio de reacción en fase líquida, no es superior a 0,8:1.

25

26.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque dicha relación no es superior a 0,5:1.

27.- Procedimiento según la reivindicación

25, caracterizado porque dicha relación no es superior a 0,1:1.

5 28.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el haluro se introduce a la zona de reacción en una forma que, bajo las condiciones de reacción, proporciona al menos un miembro del grupo consistente en haluro de metilo, haluro de acetilo y haluro de hidrógeno.

10 29.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la relación del número de moles de dimetiléter y acetato de metilo introducidos a la zona de reacción al número de moles de equivalentes de haluro en el medio de reacción en fase líquida, es de 0,5:1 a 1.000:1.

15 30.- Procedimiento según la reivindicación 29, caracterizado porque dicha relación es de 1:1 a 300:1.

31.- Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado porque dicha relación es de 2:1 a 100:1.

20 32.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura de reacción es de 20-500°C.

33.- Procedimiento según la reivindicación 32, caracterizado porque la temperatura es de 80-350°C.

34.- Procedimiento según la reivindicación 33, caracterizado porque la temperatura es de 100-250°C.

25 35.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque las presiones parciales de monóxido de carbono e hidrógeno son del orden, cada una, de 0,35 a 350 kg/cm².

36.- Procedimiento según la reivindicación 35, caracterizado porque dichas presiones parciales son del

orden de 1,75 a 210 kg/cm².

37.- Procedimiento según la reivindicación 35, caracterizado porque la relación molar de monóxido de carbono a hidrógeno es de 10:1 a 1:10.

5 38.- Procedimiento según la reivindicación 37, caracterizado porque la relación molar de monóxido de carbono a hidrógeno es de 0,5:1 a 5:1.

10 39.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la cantidad de metal noble del grupo VIII dentro de la zona de reacción es de 10 a 50.000 ppm (en peso) aproximadamente, basado en el peso total de medio de reacción en fase líquida.

15 40.- Procedimiento para preparar diacetato de etilideno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 49 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 JUL. 1976
HALCON INTERNATIONAL INC.

GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
S. A. Firmador: L. Goeta Fernández

