

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

5 Ene. 1979

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

11	NUMERO	10	AI
21	<b>471723</b>		
22	FECHA DE PRESENTACION		
	14-Julio-1.978		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			<i>C07C</i>		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA LA CARBONILACION DE UN ALCOHOL"

71	SOLICITANTE (ES)
	UOP INC (Case 1804)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois Estados Unidos de América

72	INVENTOR (ES)
	Louis Schmerling y Edward Homeier.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.456)

MCS/.

**POOR  
QUALITY**

1 Este invento se refiere a un procedimiento  
para la carbonilación de alcoholes. Más específicamente, el  
invento se refiere a una mejora en el procedimiento para la  
carbonilación de alcoholes con lo que pueden obtenerse en  
5 un procedimiento de flujo continuo, rendimientos sustancia-  
les de los productos carbonilados deseados, es decir, áci-  
dos carboxílicos y sus ésteres. La mejora en el procedimien-  
to comprende el empleo de catalizadores que son insolubles  
en los reaccionantes y productos (es decir, son catalizado-  
res heterogéneos).  
10

Ciertos productos carbonilados tales como és-  
teres y ácidos son productos químicos importantes para em-  
pleo en la industria química. Estos productos pueden obte-  
nerse a partir de alcoholes que están más fácilmente dispo-  
15 nibles y que constituyen un material de partida relativamen-  
te barato. Por consiguiente, es de importancia superior que  
se obtengan altos rendimientos de los productos deseados a  
partir de los materiales de partida que se utilizan en el  
procedimiento. Los ésteres alifáticos se utilizan en una va-  
20 riedad de modos. Por ejemplo, se emplea acetato de metilo  
como disolvente, en extractos, perfumería, cuero artificial,  
plásticos, pinturas, barnices y lacas, etc. De igual modo,  
se emplea también propionato de etilo como un disolvente pa-  
ra éteres y ésteres de celulosa, como un agente de corte,  
25 para piroxilina, en jarabes de fruta, etc, aunque también  
se emplea butirato de propilo en mezclas de disolventes na-  
ra éteres de celulosa. Además, los ácidos (tal como ácido  
acético) se emplean ampliamente como ácidos, como disolven-  
tes, como reaccionantes en la producción de caucho, plásti-  
30 cos, fibras, productos farmacéuticos, tintes, insecticidas,

1 productos químicos fotográficos así como intermedios en la  
fabricación de anhídridos y ésteres. El ácido propiónico  
se emplea en la fabricación de pronionatos, empleándose al  
5 alguno de estos compuestos como inhibidores del moho en el  
pan, como agentes de emulsión, como soluciones para electro  
depositar níquel o en ésteres de perfumes, aromas artifi-  
ciales de frutas o productos farmacéuticos.

Por consiguiente es un objeto de este inven-  
to proporcionar un procedimiento para obtener productos  
10 carbonilados que utilizan alcoholes como material de parti-  
da.

Un objeto adicional de este invento se en-  
cuentra en un método para obtener rendimientos mejorados  
de productos carbonilados deseados en los que se trata un  
15 alcohol con monóxido de carbono en presencia de un catali-  
zador de ftalocianina metálica y un compuesto ácido.

En un aspecto, una realización de este in-  
vento reside en un procedimiento para la carbonilación de  
un alcohol que comprende tratar dicho alcohol con monóxido  
20 de carbono en presencia de un catalizador de ftalocianina  
metálica activado, promovido por un grupo sulfonilo y un ha-  
luro de alcohilo en condiciones de carbonilación, y recupe-  
rar el producto carbonilado resultante.

Una realización específica de este invento  
25 reside en un procedimiento para la carbonilación de un al-  
cohol que comprende tratar alcohol metílico con monóxido  
de carbono en presencia de catalizador de ftalocianina de  
cloro-rodio, un compuesto promotor que comprende yoduro de  
metilo y ácido toluensulfónico a una temperatura en el in-  
30 tervalo de aproximadamente 100° a aproximadamente 250°C y

1 a una presión en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 atmósferas, y recuperar el acetato de metilo y el ácido acético resultantes.

5 Otra realización específica de este invento reside en un procedimiento para la carbonilación de un alcohol que comprende tratar alcohol metílico con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de ftalocianintetra-sulfonato de cloro-rodio y un compuesto promotor que comprende yoduro de metilo a una temperatura en el intervalo  
10 de aproximadamente 100° a aproximadamente 250°C y una presión en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 atmósferas, y recuperar el acetato de metilo y el ácido acético resultantes.

15 Otros objetos y realizaciones se encontrarán en la descripción más detallada siguiente del presente invento.

Como se ha especificado anteriormente, el presente invento se refiere a una mejora en un procedimiento para la carbonilación de alcoholes con lo que pueden obtenerse ésteres y ácidos mediante el empleo de un catalizador heterogéneo. La reacción de carbonilación se efectúa  
20 tratando un alcohol con monóxido de carbono en presencia de ciertos catalizadores y específicamente compuestos de ftalocianina metálica en los que el metal se selecciona de los metales de transición del Grupo VIII, preferiblemente  
25 los complejos de cobalto, rodio o iridio, siendo activado dicho catalizador por la presencia de un grupo sulfonilo y un haluro de alcohol. La reacción de carbonilación se efectúa en condiciones de reacción, que incluyen temperaturas  
30 en el intervalo de aproximadamente 100° a aproximadamente

1 250°C, y preferiblemente en un intervalo de aproximadamente  
150 a aproximadamente 200°C y presiones en un intervalo de  
aproximadamente 1 a aproximadamente 200 atmósferas. En la  
realización preferida del invento las presiones en las que  
5 se efectúa la reacción de carbonilación serán proporciona-  
das por el monóxido de carbono, que está presente como uno  
de los reaccionantes. Sin embargo, también se considera que  
el monóxido de carbono puede proporcionar solamente una pre-  
sión parcial, siendo provista el resto de la presión de tra-  
10 bajo por la introducción de un gas sustancialmente inerte,  
tal como nitrógeno, en la zona de reacción. Se obtienen ren-  
dimientos mayores del producto deseado en presencia de yodu-  
ros de alcohol en la zona de reacción. Los yoduros de alcohol  
lo que se añaden a la zona de reacción pueden ser yoduros  
15 alifáticos tales como yoduro de metilo y sus homólogos y yo-  
duros de alcohol tales como yoduros de bencilo. Pueden  
también formarse in situ por la reacción del alcohol y el  
ácido yodhídrico añadido.

Por la expresión "grupo sulfonilo" tal como  
20 se emplea en la presente memoria y las reivindicaciones que  
se acompañan se entiende un grupo de ácido sulfónico o un  
grupo sulfonato. Los ácidos sulfónicos adecuados incluyen  
ácidos alcano- y cicloalcano-sulfónicos y ácidos arensulfó-  
nicos tales como ácido metanosulfónico, ácido etanosulfóni-  
25 co, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácidos  
naftalensulfónicos, etc. Los sulfonatos adecuados incluyen  
sales de los ácidos sulfónicos tales como sales de metales  
alcalinos, amonio y metales alcalino-térreos, tales como me-  
tanosulfonato de sodio, p-toluensulfonato de amonio y 2-naf-  
30 talensulfonato de magnesio. Pueden también emplearse sales

1 metálicas más pesadas, tales como metanosulfonato de plata,  
pero no necesariamente con resultados equivalentes.

5 Se considera dentro del alcance de este in-  
vento que la función sulfonilo puede estar unida al núcleo  
de ftalocianina, por ejemplo, utilizando un ftalocianinsul-  
fonato metálico como catalizador. Alternativamente, puede  
incorporarse en un compuesto de adición tal como ácido to-  
luensulfónico.

10 Los compuestos de ftalocianina metálica que  
se utilizan como catalizadores en el procedimiento del pre-  
sente invento comprenden, como se ha señalado antes, una  
ftalocianina metálica en la que el metal es un metal de  
transición del Grupo VIII y preferiblemente cobalto, rodio  
o iridio. En la fabricación de los diversos compuestos de  
15 ftalocianina metálica, también se observa que pueden estar  
unidos diversos aniones al metal de transición en la compo-  
sición catalítica final.

Los aniones que están presentes pueden ser  
cualquier ion de valencia negativa que está presente en el  
20 precursor del compuesto de ftalocianina metálica. Por ejem-  
plo, puede estar presente cloro en un catalizador de ftalo-  
cianina de rodio como resultado del material precursor, que  
comprende tricloruro de rodio, consistiendo el catalizador  
final en ftalocianina de cloro-rodio. Otros elementos en  
25 los aniones que pueden también estar disponibles en la fa-  
bricación de los catalizadores incluyen flúor, bromo, yodo,  
fósforo, azufre, arsénico, nitrógeno, etc. También se con-  
sidera dentro del alcance de este invento, que pueden aña-  
dirse varios agentes acomplejantes metálicos al cataliza-  
30 dor en la zona de reacción, aunque no necesariamente con

1 resultados equivalentes. Algunos ejemplos de dichos agentes  
acomplejantes metálicos son arsinas, fosfinas, fosfitos de  
alcoholo y arilo, etc. Ejemplos adecuados de la composición  
catalítica objeto del invento que se emplea para efectuar  
5 el procedimiento del presente invento comprenderán ftalocia-  
nina de cobalto, ftalocianina de rodio, ftalocianina de iri-  
dio, ftalocianina de cloro-rodio, ftalocianina de cloroco-  
balto, ftalocianina de cloroiridio, ftalocianincarboxilato  
de cobalto, ftalocianincarboxilato de cloro-rodio, ftalocia-  
10 nincarboxilato de iridio, ftalocianintetracarboxilato de co-  
balto, ftalocianintetracarboxilato de cloro-rodio, ftalocia-  
nintetracarboxilato de iridio, ftalocianintricarboxilato  
de cobalto, ftalocianintricarboxilato de cloro-rodio, ftalo-  
cianintricarboxilato de iridio, ftalocianindicarboxilato de  
15 cobalto, ftalocianindicarboxilato de cloro-rodio, ftalocia-  
nindicarboxilato de iridio, etc. En el caso en que haya de  
incluirse ácido sulfónico o una función sulfonato en el com-  
puesto de ftalocianina, ejemplo de estos compuestos inclui-  
rían ftalocianinsulfonato de cobalto, ftalocianinsulfonato  
20 de cloro-rodio, ftalocianinsulfonato de iridio, ftalocianini-  
sulfonato de cobalto, ftalocianindisulfonato de cloro-rodio,  
ftalocianindisulfonato de iridio, ftalocianintrisulfonato  
de cobalto, ftalocianintrisulfonato de cloro-rodio, ftalo-  
cianintrisulfonato de iridio, ftalocianintetrasulfonato de  
25 cobalto, ftalocianintetrasulfonato de cloro-rodio, ftalocia-  
nintetrasulfonato de iridio, etc. Alternativamente, el ca-  
talizador de ftalocianina puede no contener ningún grupo  
sulfonilo en su núcleo, estando presente el grupo con el  
catalizador en forma de un compuesto tal como ácido p-to-  
30 luensulfónico.

08078

1 También se considera dentro del alcance de  
este invento que pueden también estar presentes compuestos  
que actúan como promotores para las composiciones catalíti-  
cas objeto del invento. Ejemplos de estos compuestos promo-  
5 tores incluirán haluros de alcohol, tales como yoduro de  
metilo, yoduro de etilo y yoduro de propilo, así como halu-  
ros de alcohol menos reactivos tales como bromuro de meti-  
lo, bromuro de etilo, bromuro de propilo, cloruro de metilo,  
cloruro de etilo, cloruro de propilo, etc., así como un áci-  
10 do inorgánico débil tal como ácido yodhídrico. También pue-  
de emplearse, si se desea, yodo elemental. El catalizador  
del tipo antes descrito estará presente con mayor detalle  
en la mezcla de reacción en un intervalo de aproximadamente  
0,1% a aproximadamente 20% en peso basado en el alcohol que  
15 ha de experimentar la carbonilación.

El procedimiento de este invento puede efec-  
tuarse de cualquier forma adecuada y puede comprender una  
operación de tipo discontinuo o continuo. Por ejemplo, cuan-  
do se emplea una operación de tipo discontinuo, se coloca  
20 una cantidad del alcohol y el catalizador en un aparato  
apropiado que es de naturaleza resistente a la presión y  
puede comprender un autoclave del tipo de oscilación o agi-  
tación. Además, el compuesto o compuestos promotores tam-  
bién se colocan en el recipiente de reacción que luego se  
25 cierra herméticamente y se somete a presión con monóxido de  
carbono e hidrógeno con el fin de activar el catalizador.  
Después de activar el catalizador durante un período de  
tiempo que puede variar de aproximadamente 0,5 hasta aproxi-  
madamente 4 horas o más de duración a temperaturas que va-  
30 rían de aproximadamente 50° a aproximadamente 100°C se des

1 cargan los productos gaseosos. A continuación el recipien-  
te se somete de nuevo a presión a la presión de trabajo de-  
seada, mediante la introducción de monóxido de carbono y se  
5 calienta a una temperatura en el intervalo de aproximadamen-  
te 100°C hasta aproximadamente 250°C durante un período de  
tiempo que puede variar desde aproximadamente 0,5 hasta  
aproximadamente 20 horas o más de duración. Al final del  
10 tiempo de trabajo deseado, se suspende el calentamiento y  
después que el autoclave ha vuelto a la temperatura ambien-  
te, se descarga el exceso de presión. El autoclave se abre  
y se recupera la mezcla de reacción. Después de la separa-  
ción del catalizador, la mezcla se somete a medios conven-  
15 cionales de separación y purificación que pueden incluir  
lavado, secado, destilación fraccionada, etc., con lo cual  
se separan los productos carbonilados deseados que compren-  
den un éster y un ácido y se recuperan del resto de la mez-  
cla de reacción.

También se considera dentro del alcance de  
este invento que la reacción puede efectuarse en una forma  
20 de trabajo continua. Cuando se emplea dicho tipo de traba-  
jo, se carga continuamente una cantidad del alcohol a una  
zona de reacción que contiene un catalizador de ftalocia-  
nina metálica del tipo antes citado. Alternativamente, el  
catalizador de ftalocianina metálica puede colocarse en  
25 cualquier soporte inerte tal como carbón, alúmina, sílice,  
óxido de zirconio, etc. El catalizador que está presente  
en la zona de reacción ha sido activado previamente por  
tratamiento con hidrógeno y monóxido de carbono de una for-  
ma similar a la antes descrita. Los componentes restantes  
30 de la mezcla de reacción que incluyen el compuesto o com-

1 nuestos promotores y el monóxido de carbono se cargan tam-  
bién continuamente a esté zona de reacción, que se mantie-  
ne en las condiciones de temperatura y presión de trabajo  
5 un período de tiempo previamente determinado, el efluente  
del reactor se retira continuamente y se somete a medios  
convencionales de separación de naturaleza similar a los  
descritos anteriormente. Los productos deseados que comoren-  
den el éster y el ácido se separan de los materiales de par-  
10 tida sin reaccionar y se recuperan aunque pueden recircular  
se los materiales de partida sin reaccionar antes citados  
a la zona de reacción formando una parte del material de  
alimentación.

15 Ejemplo de ésteres y ácidos que pueden pre-  
pararse de acuerdo con el procedimiento de este invento  
incluirán acetato de metilo, propionato de etilo, butirato  
de propilo, valerato de butilo, ácido acético, ácido pro-  
piónico, ácido butírico, ácido valérico, etc.

20 Los ejemplos siguientes se dan con fines de  
ilustración del procedimiento de este invento en el que se  
obtienen rendimientos mejorados de productos carbonilados.  
Sin embargo, ha de entenderse que estos Ejemplos se dan  
simplemente con fines de ilustración y el procedimiento  
presente no está necesariamente limitado por ellos.

25 EJEMPLO I

Para ilustrar el hecho de que se requiere  
la presencia de promotores con el fin de obtener rendimien-  
tos mejorados de los productos deseados, se realizó un ex-  
perimento en el que se colocaron 100 gramos (3,1 moles) de  
30 metanol junto con 0,10 gramos de ftalocianina de cloro-ro-

1 dio en el revestimiento de vidrio de un autoclave rotatorio.  
El autoclave se cerró luego herméticamente y se sometió a  
presión a una presión de trabajo inicial de 90 atmósferas  
con monóxido de carbono y se calentó a una temperatura de  
5 174°C. El autoclave y sus contenidos se mantuvieron a esta  
temperatura durante un período de 4 horas, alcanzando la  
presión máxima de 190 atmósferas durante este tiempo de  
reacción. Al final del período de 4 horas, se suspendió el  
calentamiento y el autoclave se dejó que volviera a la tem  
10 peratura ambiente, siendo la presión final, a la temperatu  
ra ambiente, 90 atmósferas. Al alcanzar la temperatura am-  
biente, se descargó la presión en exceso y se abrió el auto-  
clave. El análisis del producto por medio de cromatografía  
de gas-líquido demostró que había habido poca o ninguna reac  
15 ción, siendo la mayor parte del producto alcohol metílico.

El producto del revestimiento interior del  
experimento anterior, que comprendía 50 gramos se colocó  
en un segundo autoclave junto con una cantidad adicional de  
50 gramos del alcohol metílico. Además, se añadieron 2 gra  
20 mos de ácido yodhídrico, se cerró herméticamente el auto-  
clave y se sometió a una presión de 60 atmósferas con monó-  
xido de carbono. El autoclave se calentó luego a una tempe-  
ratura de 175°C y se mantuvo allí durante un período de 16  
horas, alcanzando la presión máxima a esta temperatura 143  
25 atmósferas. Al final del período de 16 horas, se suspendió  
el calentamiento y el autoclave se dejó volver a la tempe-  
ratura ambiente, siendo la presión final a la temperatura  
ambiente de 53 atmósferas. Se descargó la presión en exceso  
y se abrió el autoclave. El análisis del producto de reve-  
30 stimiento interior demostró que había habido poca o ninguna

08078

1 reacción, siendo despreciable la cantidad de ácido acético  
o acetato de metilo formados.

#### EJEMPLO II

5 En este Ejemplo se colocaron 60 gramos (1,9  
moles) de metanol en el revestimiento interior de vidrio de  
un autoclave rotatorio junto con un gramo de ácido yodhídri-  
co y 0,11 gramos de ftalocianina de cloro-rodio. El auto-  
clave se cerró herméticamente y se sometió a una presión  
de 90 atmósferas por una combinación de 70 atmósferas de  
10 monóxido de carbono y 20 atmósferas de hidrógeno. El auto-  
clave se calentó luego a una temperatura de 170°C y se man-  
tuvo allí durante un período de 16 horas, alcanzando a es-  
ta temperatura la presión máxima de 168 atmósferas. Al fi-  
nal del período de 16 horas, se interrumpió el calentamien-  
15 to y el autoclave se dejó volver a la temperatura ambiente,  
siendo la presión final a esta temperatura 90 atmósferas.  
Después de la descarga de la presión en exceso y la abertu-  
ra del autoclave, se recogieron 27 gramos de un líquido  
azul con un polvo negro en suspensión dentro del revestimien-  
20 to. El análisis de este producto demostró que había habido  
poca o ninguna reacción.

25 Cuando se repitió el experimento anterior  
empleando 60 atmósferas de monóxido de carbono y 60 atmós-  
feras de hidrógeno, el resultado era de naturaleza idénti-  
ca al recogido en el párrafo anterior, es decir, no había  
ocurrido nada o poca reacción recuperándose una cantidad  
despreciable de ácido acético y acetato de metilo.

#### EJEMPLO III

30 Se ilustra en este Ejemplo el efecto promo-  
tor de un compuesto adicional que contenía un grupo sulfo-

1 nilo. En este experimento se colocaron 51 gramos de metanol, 0,10 gramos de ftalocianina de cloro-rodio, 0,15 gramos de ácido paratoluensulfónico junto con un gramo de ácido yodhídrico y 1 gramo de yoduro de metilo en el revestimiento de vidrio de un autoclave rotatorio. El autoclave  
5 se cerró herméticamente y se sometió a una presión de 80 atmósferas de cada uno de hidrógeno y monóxido de carbono. El autoclave se calentó luego a una temperatura de 80°C y se mantuvo allí durante un período de 8 horas, alcanzando  
10 durante este tiempo la presión máxima 181 atmósferas. Al final del período, se interrumpió el calentamiento y el autoclave se dejó que volviera a temperatura ambiente. Se descargó la presión en exceso y luego el autoclave se sometió a una presión de 90 atmósferas de monóxido de carbono.  
15 Después de alcanzar la presión de trabajo deseada, se calentó el autoclave a una temperatura de 175°C y se mantuvo allí durante un período de 8 horas, alcanzando la presión máxima a este temperatura 145 atmósferas. Al final del período de 8 horas, se interrumpió el calentamiento y el autoclave  
20 se dejó volver a la temperatura ambiente, siendo la presión final a la temperatura ambiente 73 atmósferas. Se descargó esta presión en exceso y se abrió el autoclave. El producto en el revestimiento se analizó por cromatografía de gases y se encontró que contenía 10% en moles de una  
25 mezcla de ácido acético y acetato de metilo.

Aunque ha de observarse que el % (el tanto por ciento) en moles de los productos carbonilados era relativamente pequeño también se observa que la cantidad de catalizador que se empleó era también relativamente pequeña  
30 y que utilizando una cantidad mayor de catalizador sería

1 posible obtener una cantidad mayor o un rendimiento mayor  
del producto deseado.

EJEMPLO IV

5 Se ilustra por este Ejemplo el efecto pro-  
motor de los grupos sulfonilo sobre el núcleo de ftalocia-  
nina. Se cargó una mezcla de 58 gramos de alcohol metílico  
al revestimiento de vidrio de un autoclave rotatorio junto  
con 0,014 moles de yoduro de metilo, 0,016 moles de ácido  
10 yodhídrico y 0,37 gramos de ftalocianintetrasulfonato de so-  
dio y cloro-rodio. El autoclave se cerró herméticamente y  
se cargaron 80 atmósferas de monóxido de carbono y 80 atmós-  
feras de hidrógeno. El autoclave se calentó luego a una tem-  
peratura de 80°C y se mantuvo allí durante un período de  
16 horas, alcanzando la presión máxima durante este tiempo  
15 180 atmósferas. Al final del período de 16 horas, se inte-  
rumpió el calentamiento y el autoclave se dejó volver a  
la temperatura ambiente, siendo la presión final a la tem-  
peratura ambiente 148 atmósferas. Se descargó la presión  
en exceso y se abrió el autoclave, recuperándose 48 gramos  
20 de un líquido transparente con un sedimento en polvo verde-  
negro. La cromatografía gaseosa mostró que había ocurrido  
poca o ninguna reacción. Después de esto, 44 gramos del  
producto que se habían recuperado del revestimiento se co-  
locaron luego en un segundo autoclave que se cerró herméti-  
camente y se sometió a una presión de 90 atmósferas con  
25 monóxido de carbono. El autoclave se calentó a una tempera-  
tura de 200°C y se mantuvo allí durante un período de 16  
horas, alcanzando la presión máxima durante este tiempo  
178 atmósferas. Al final del período de 16 horas, se inte-  
30 rumpió el calentamiento y después que el autoclave había

1 vuelto a la temperatura ambiente la presión final era 65  
atmósferas. Se descargó la presión en exceso y se abrió  
el autoclave. Se recuperaron 16 gramos del producto en el  
5 revestimiento que comprendía un líquido azul-verdoso sobre  
un polvo negro. El análisis de este producto por medio de  
cromatografía gaseosa mostró que había habido una conver-  
sión del 11% molar a acetato de metilo y una conversión de  
9% molar a ácido acético. El hecho de que había habido una  
conversión a los productos de carbonilación deseados era  
10 debido al sulfonilo en la composición del catalizador, es  
decir, el sulfonato.

#### EJEMPLO V

En este Ejemplo se sometió alcohol metíli-  
co a carbonilación de forma similar a la recogida en los  
15 ejemplos anteriores, es decir, tratando 41 gramos de meta-  
nol y 2,64 gramos de ftalocianinmonosulfonato de cloro-ro-  
dio con 80 atmósferas de monóxido de carbono y 80 atmósfe-  
ras de hidrógeno a una temperatura de 80°C durante un pe-  
ríodo de 8 horas, estando presente 1 gramo de yoduro de  
20 metilo para actuar como promotor. Después de activar el ca-  
talizador de esta forma, se descargó la presión en exceso  
y el autoclave se volvió a someter a una presión de 90 at-  
mósferas de monóxido de carbono. El autoclave se calentó  
luego a una temperatura de 175°C durante un período de 8  
25 horas, alcanzando la presión máxima 130 atmósferas. Después  
de interrumpir el calentamiento y dejar que el autoclave  
volviera a la temperatura ambiente, la presión final a tem-  
peratura ambiente era 50 atmósferas. Se abrió el autoclave  
y se recuperó el producto de reacción que comprendía 34  
30 gramos de un líquido azul oscuro más algunos gránulos oscu-

08078

1 ros y se sometió a cromatografía gaseosa. El análisis de  
este producto demostró que había habido una conversión del  
25% molar a acetato de metilo mezclado con un cantidad  
menor de ácido acético.

5 EJEMPLO VI

De forma similar a la descrita en los Ejem  
plos anteriores, se colocaron 55,8 gramos de alcohol metí-  
lico, 2,0 gramos de ftalocianintetrasulfonato de cobalto  
junto con 3,2 gramos de yoduro de metilo y 2,0 gramos de  
10 ácido toluensulfónico en el revestimiento de vidrio de un  
autoclave de oscilación. El autoclave se cerró hermética-  
mente y se sometió a presión por la introducción de 90 at-  
mósferas de monóxido de carbono. El autoclave se calentó  
luego a una temperatura de 175°C y se mantuvo así durante  
15 un período de 8 horas, alcanzando la presión máxima a esta  
temperatura: 148 atmósferas. Al final del período de 8 ho-  
ras, se interrumpió el calentamiento, se dejó el autoclave  
volver a temperatura ambiente y se descargó la presión en  
exceso que consistía en 78 atmósferas. Se abrió el autoclave  
20 y se recuperaron del revestimiento 12 gramos de un líquido  
azul oscuro que contenía una suspensión de partículas azul  
muy oscuras. El análisis del productos por medio de cromatografía gaseosa mostró que había habido una conversión  
del 5% molar a acetato de metilo y una conversión del 2%  
25 molar a ácido acético.

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para la carbonilación de un alcohol que comprende tratar dicho alcohol con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de ftalocianina metálica activada y promotores en condiciones de carbonilación, y recuperar el producto carbonilado resultante.

15

2ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dichas condiciones de carbonilación incluyen una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100º a aproximadamente 250ºC y una presión en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 atmósferas.

20

3ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dichos promotores incluyen grupos sulfonilos.

25

4ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dichos promotores incluyen un haluro de alcoholo.

5ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el que dicho promotor es yoduro de metilo.

30

08078

1                                   6a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5a, en el que dicho catalizador de ftalocianina metálica es ftalocianina de cloro-rodio que contiene un grupo sulfonilo o una mezcla de ftalocianina de cloro-rodio y un compuesto orgánico que contiene un grupo sulfonilo.

5                                   7a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que dicho catalizador de ftalocianina metálica es ftalocianina de rodio (III).

10                                  8a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que dicho catalizador de ftalocianina metálica es ftalocianina de cobalto.

15                                  9a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que dicho catalizador de ftalocianina metálica es ftalocianina de iridio.

                                  10a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3a, en el que dicho promotor es un ácido toluensulfónico.

20                                  11a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3a, en el que dicho promotor es ácido bencenosulfónico.

25                                  12a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que dicho alcohol es alcohol metílico y dicho producto carbonilado resultante es una mezcla de acetato de metilo y ácido acético.

                                  13a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que dicho alcohol es alcohol etílico y dicho producto carbonilado resultante es una mezcla de propionato de etilo y ácido propiónico.

30                                  14a.- El procedimiento de acuerdo con la

1 reivindicación 1ª, en el que dicho alcohol es alcohol pro-  
pílico y dicho producto carbonilado resultante es una mez-  
cla de butirato de propilo y ácido butírico.

5 15ª.- El procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 1ª, en el que dicho catalizador de ftalocianina  
metálica es ftalocianintetrasulfonato de rodio (III).

16ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA CARBONILA-  
CION DE UN ALCOHOL".

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14. JUL. 1978

P.A.

15 **Alberio de Elizaburu**  
Por Poder



20

25

30

08078 MLJ