

27 MAY. 1963

P - 24.345

P 693 Sp.



288401

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPELJ  
N.V., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van  
Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:  
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS  
CARBONILICOS".

5 Este invento se refiere a un procedimiento para la  
preparación de compuestos carboxílicos por oxidación ca-  
talítica de olefinas y a nuevos catalizadores adecuados  
para empleo en este procedimiento. Al mencionar compues-  
tos carbonílicos se alude a todos los compuestos que con-  
tienen un grupo carbonilo; es decir, aldehidos y cetonas,

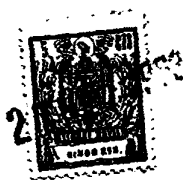


así como ácidos carboxílicos.

5 Por la patente belga nº 569.036 se sabe ya que pueden prepararse aldehidos, cetonas y ácidos carboxílicos por oxidación catalítica de alquenos con oxígeno molecular o con un gas que contenga oxígeno molecular, en presencia de agua y, además, en presencia de compuestos de metales preciosos del grupo VIII del sistema periódico y de sistemas redox. Si se desea, los catalizadores pueden estar soportados sobre soportes sólidos. Los sistemas redox  
10 contienen compuestos de metales que pueden estar presentes en diferentes estados de valencia bajo las condiciones de reacción, tales como cobre, mercurio, cerio, talio, estaño, plomo, titanio, vanadio, antimonio, cromo, molibdeno, uranio, manganeso, hierro, cobalto y níquel. Además, en  
15 dicha patente se recomienda realizar la reacción de oxidación en presencia de halógenos, haluro de hidrógeno y/o compuestos que producen halógeno y/o haluro de hidrógeno bajo las condiciones de reacción, con lo cual el catalizador conserva su actividad durante mayor tiempo.

20 La patente belga arriba mencionada describe también una realización del procedimiento en la que los componentes catalíticos están presentes en suspensión o en solución en un medio acuoso al que se han añadido sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos para mejorar la solubilidad de las sales de cobre presentes.  
25

Se ha encontrado ahora que se consiguen ventajas, igualmente cuando el catalizador está soportado sobre un soporte sólido, al incorporar uno o más compuestos de ciertos metales alcalinos en la masa catalítica. Los catalizadores así obtenidos tienen una actividad notable-  
30



mente incrementada y una estabilidad mayor que los catalizadores hasta ahora conocidos.

De acuerdo con el procedimiento del invento, se preparan compuestos carbonílicos haciendo reaccionar una olefina en fase gaseosa con oxígeno molecular o con un gas que contenga oxígeno molecular, a una temperatura por debajo de 350° C. en presencia de vapor de agua, y de halógeno, y/o haluro de hidrógeno, y/o uno o más compuestos productores de halógeno y/o haluro de hidrógeno bajo las condiciones de reacción, y de un catalizador que comprende a) un soporte sólido, b) uno o más compuestos de metales preciosos del grupo VIII del sistema periódico, c) uno o más compuestos de hierro, cobalto o níquel o de metales de transición del grupo I o VII del sistema periódico, y d) uno o más compuestos de metales alcalinos que tienen números atómicos desde 11 hasta 55 inclusive.

El invento se refiere también a nuevos catalizadores adecuados para la oxidación catalítica de olefinas a compuestos carbonílicos que tienen la composición dada arriba.

Los metales preciosos del grupo VIII del sistema periódico son: rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. De estos metales, el preferido es el paladio.

De los compuestos de metales mencionados en el apartado c), se prefieren los compuestos de metales que tienen números atómicos desde 25 hasta 29 inclusive y, de modo más especial, se prefieren los compuestos de cobre. Sin embargo, pueden obtenerse también muy buenos resultados con catalizadores que contengan uno o más compuestos de plata.



De los compuestos de metal alcalino mencionados en el apartado d), se prefieren los compuestos de potasio.

En el procedimiento del invento, los metales se reducen generalmente a un estado de valencia inferior o al estado metálico. Esta reducción va acompañada de una pérdida de actividad catalítica. Se supone que el halógeno libre, o el haluro de hidrógeno del cual se forma halógeno por oxidación, vuelve a poner los metales preciosos en su estado de valencia superior, y que esta regeneración está fuertemente catalizada por la presencia de los compuestos metálicos mencionados en c) junto con los mencionados en d).

La actividad de los catalizadores puede incrementarse además por incorporación adicional de uno o más compuestos de metales de transición de uno o más de los grupos III-VI- del sistema periódico, preferiblemente de los metales de tierras raras. En la presente Memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se considera que el grupo de tierras raras comprende la serie de elementos que tienen números atómicos desde 57 hasta 71, inclusive. Como ejemplos de otros metales convenientes de los grupos III-VI están: circonio, titanio, vanadio, cromo, molibdeno, hafnio y tungsteno.

Como compuestos de metales de tierras raras, se emplean preferiblemente los compuestos de la mezcla conocida con el nombre de didimio. El didimio contiene principalmente lantano y neodimio, así como pequeñas cantidades de praseodimio y samario.

Las proporciones en que están presentes en el catalizador los metales de las diversas categorías pueden va-



5  
10  
15  
20  
25  
30

riar dentro de amplios límites. Preferiblemente, el catalizador contiene por lo menos 3 átomos, y como máximo 15, de hierro, cobalto o níquel o de metales de transición de los grupos I y VII y, por lo menos 3, y como máximo 15, átomos de metales alcalinos con números atómicos desde 11 hasta 55, inclusive, por cada átomo de un metal precioso del grupo VIII. Si el catalizador contiene también uno o más compuestos de metales de transición de los grupos III-VI, las cantidades de éstos con preferiblemente tales que, por lo menos uno de los átomos, y como máximo 7, de estos metales de transición están presentes en el catalizador, por cada átomo de un metal precioso del grupo VIII.

Los compuestos metálicos presentes en el catalizador son, preferiblemente, sales, por ejemplo, haluros o sulfatos. El metal se encuentra presente generalmente como catión. Sin embargo, si se desea, el anión puede contener uno o más metales de los grupos arriba mencionados. Como ejemplos de sales de este tipo están: molibdatos, tungstatos, silicomolibdatos y silicotungstatos.

Se obtienen muy buenos resultados con catalizadores que comprenden a la vez sulfatos y haluros de los metales presentes en ellos. Los sulfatos comunican al catalizador una selectividad mejorada, porque favorecen la conversión de olefinas a compuestos carbonílicos, al mismo tiempo que se oxida una cantidad relativamente pequeña de material a CO y CO<sub>2</sub>. Se prefieren los catalizadores en los que por lo menos 30 % de los aniones de los compuestos metálicos presentes son iones sulfatos. Sin embargo, pueden emplearse también catalizadores en los que hay pre-



27

sentés otras sales, tales como seleniatos o fosfatos, en lugar de sulfatos y/o haluros, o en combinación con estas sales.

5 Como soportes convenientes pueden mencionarse los diversos materiales comunmente empleados para este fin en procedimientos análogos; por ejemplo, pómez y alúminas. Desde luego, los resultados óptimos se obtienen empleando como soporte el de sílice, particularmente con gel de sílice que tiene un área superficial de  $\text{lm}^2/\text{gr.}$ , por lo menos, para un diámetro de poro promedio de 80 Å, por lo menos.

15 Dada la gran actividad de los catalizadores del invento, pueden alcanzarse conversiones mucho mayores a elevadas velocidades espaciales, que lo que era posible con los catalizadores hasta ahora conocidos. Así, pues, el procedimiento puede ponerse en práctica convenientemente empleando aire como fuente de oxígeno molecular. La relación molar preferida de la olefina a oxígeno molecular está comprendida entre 0,5:1 y 10:1. Pero, si se desea, pueden elegirse otras relaciones.

25 El procedimiento del invento se pone en práctica preferiblemente haciendo pasar una mezcla de la olefina, oxígeno molecular o un gas que contenga oxígeno molecular, vapor de agua y, por ejemplo, haluro de hidrógeno a través de un catalizador o sobre el catalizador. Preferiblemente, la olefina se hace pasar a través del catalizador o sobre el catalizador con una velocidad espacial comprendida entre 10 y 1.000 litros de olefina por litro de catalizador por hora, y mejor aún, comprendida entre 30 20 y 200 litros de olefina por litro de catalizador por



21

hora. El procedimiento se realiza preferiblemente empleando el catalizador en estado fluidificado. En este caso, conviene que el soporte sea de naturaleza porosa.

5 . Como ejemplos de compuestos adecuados que producen halógeno o haluro de hidrógeno bajo las condiciones de reacción están los haluros metálicos, por ejemplo  $FeCl_3$ , y los hidrocarburos halogenados, por ejemplo, cloruro de metilo y cloruro de etilo.

10 La cantidad de halógeno, haluro de hidrógeno y/o compuesto de halógeno presente en la mezcla de reacción puede ser muy pequeña. La reacción se realiza preferiblemente en presencia de cloruro de hidrógeno, en cantidad tal que la relación molar del cloruro de hidrógeno a la olefina está comprendida entre 0,001 y 0,5.

15 Entre las olefinas, se prefieren especialmente las monoolefinas y, de entre éstas, particularmente las alfa-olefinas. Es muy conveniente el etileno. Otras olefinas adecuadas son, por ejemplo, propileno, buteno-1 y penteno-1, así como las que se obtienen por craqueo de hidrocarburos parafínicos, tal como por ejemplo, cera parafínica, fracciones parafínicas de alto punto de ebullición y residuos obtenidos en la destilación de aceites minerales, así como destilados de productos de craqueo de fracciones de petróleo de alto punto de ebullición. Pueden emplearse también como materiales de partida otras olefinas, por ejemplo, buteno-2 y estireno, olefinas cíclicas, tales como ciclopenteno; y diolefinas, tales como butadieno, pentadieno-1,4 o isopreno. Según sea la olefina que se elija como material de partida, pueden prepararse aldehidos, cetonas y/o ácidos carboxílicos. Cuando la ali-

20

25

30



mentación está constituida por etileno, el producto principal de reacción obtenido es acetaldehído. Si se desea, puede prepararse ácido acético con elevado rendimiento, además de acetaldehído, o en lugar de éste, si se eligen convenientemente las condiciones de reacción y/o el catalizador a emplear. La formación de ácido acético se favorece especialmente mediante el empleo de temperaturas de reacción relativamente altas. Cuando se emplea como material de partida propileno, el producto principal de la reacción es acetona.

La temperatura a que se realiza la reacción está comprendida preferiblemente entre 180 y 350° pero, en principio, pueden emplearse temperaturas menores.

#### EJEMPLOS

##### Preparación de los catalizadores

Se secó gel de sílice a 500° C. durante dos horas y luego se impregnó con una solución acuosa que contenía los compuestos metálicos en forma de sales solubles. La cantidad de solución empleada fué la máxima que podía absorberse por los poros del soporte. El soporte impregnado de esta manera se secó con agitación y se calentó a 300° C. en una estufa durante tres horas.

En los ejemplos que se dan a continuación, la composición de los catalizadores se expresa en milimoles por litro de soporte.

##### EJEMPLO I

Se hizo pasar una mezcla gaseosa constituida por etileno, oxígeno, nitrógeno, ácido clorhídrico gaseoso y vapor de agua en una relación molar de 1:1,6:0,08:6, a tra-

28840



vés de un sistema catalítico fluidizado, a 236° C. El catalizador tenía la siguiente composición:



5 La velocidad espacial calculada en litros de etileno (PIN) por litro de catalizador, por hora, fué 87,6; la velocidad gaseosa lineal, 5,1 cm/segundo.

El análisis de la mezcla de reacción indicó que se había convertido 29,3 % m. del etileno, siendo la selectividad frente a acetaldehído 37,2 % y frente a ácido acético, 46,4 %. Del etileno convertido, el 6,1 % se oxidó a CO<sub>2</sub>.

#### EJEMPLO II

15 Se realizó un experimento bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo I, a excepción de que el catalizador contenía también, además de los compuestos metálicos mencionados, una cantidad de DiCl<sub>3</sub> igual a 154. La velocidad gaseosa lineal fué 11cm/segundo.

20 La conversión de etileno alcanzó ahora a 67,9 % m. La selectividad frente a acetaldehído fué 63,6 %; frente a ácido acético, 18,4 %. Del etileno convertido, 13,4 % se oxidó a CO<sub>2</sub>.

#### EJEMPLO III

25 Con fines comparativos, se realizó un experimento con un catalizador que no contenía ningún compuesto alcalino, a una temperatura de 228° C., siendo las otras condiciones de reacción iguales que en los Ejemplos I y 30 II. El catalizador tenía la composición siguiente:

288401



50  $\text{PbCl}_2$  - 346  $\text{CuSO}_4$  - 154  $\text{DlCl}_3$ .

La velocidad gaseosa lineal fué 5 cm/segundo.

5 La conversión de etileno alcanzó 11,2 % m. ; en la mezcla de reacción se detectaron indicios de acetaldehído.

#### EJEMPLO IV

10 Se hizo pasar una mezcla gaseosa constituida por etileno, oxígeno, nitrógeno, ácido clorhídrico gaseoso y vapor de agua, en una relación molar de 1:1/2:2:0,2:4, a través de un sistema catalítico fluidizado, a 292 ° C. La velocidad espacial fué 160 litros de etileno (PIN) por litro de catalizador por hora; la velocidad gaseosa lineal, 5,1 cm/segundo.

15 El catalizador empleado tenía la siguiente composición:

50  $\text{PbCl}_2$  - 346  $\text{CuCl}_2$  - 173  $\text{K}_2\text{SO}_4$  - 154  $\text{DlCl}_3$ ,

20 de manera que la relación de iones sulfato a iones cloro era 0,14.

Al terminar el experimento, se encontró que se había convertido 24,3 % m. de etileno, del cual, 7,0 % se había convertido en acetaldehído, 11,1 % en ácido acético y 34,6 % en  $\text{CO}_2$ .

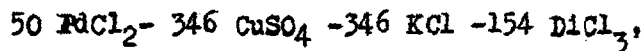
25

#### EJEMPLO V

Se realizó un experimento bajo las mismas condiciones empleadas en el Ejemplo IV, en el que se empleó un catalizador con un mayor contenido de iones sulfato. Este



catalizador tenía la siguiente composición:

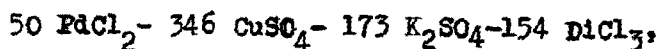


de manera que la relación de iones sulfato a iones cloro  
era 0,38 .

Se alcanzó una conversión de etileno de 36 % m. Del etileno que había reaccionado, 24,4 % se convirtió en acetaldehído, 38,1 % en ácido acético y 13,6 % en  $\text{CO}_2$ .

#### EJEMPLO VI

Se realizó un experimento en el que todas las demás condiciones eran por lo demás iguales, empleando un catalizador que tenía un contenido todavía mayor de iones sulfato. Este catalizador tenía la composición siguiente:



de manera que la relación de iones sulfato a iones cloro era 0,92.

Se alcanzó una conversión de etileno de 36,2 % m., siendo las selectividades frente a acetaldehído, ácido acético y  $\text{CO}_2$ , 31,5 %, 40,3 % y 13,3 %, respectivamente.

#### EJEMPLO VII

Se hizo pasar una mezcla gaseosa a través de un sistema catalítico fluidizado, a 278° C., con una velocidad lineal de 5 cm/segundo y una velocidad espacial de 160 litros de etileno por litro de catalizador por hora. La mezcla gaseosa estaba constituida por etileno, oxígeno, nitrógeno, ácido clorhídrico gaseoso y vapor de agua en una relación molar de 1:0,25:2,3:0,1:4.



El catalizador tenía la siguiente composición:

90  $\text{PdSO}_4$ - 346  $\text{CuSO}_4$ -173  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -154  $\text{BiCl}_3$ ,

5 Se comprobó que, del etileno empleado, se habían convertido 20,5 % m., del cual 39,5 % se había convertido en acetaldehído, 30,7 % en ácido acético y 8,8 % en  $\text{CO}_2$ .

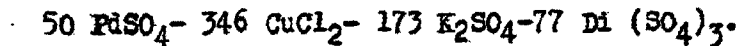
#### EJEMPLO VIII

10 Con fines comparativos, se realizó un experimento, a 282° C., en el que las cantidades de los componentes de la mezcla gaseosa estaban en una relación mutua de 1 etileno:1/2 oxígeno:2 nitrógeno:0,1 ácido clorhídrico gaseoso: 4 agua. Las otras condiciones y el catalizador fueron iguales que en el ejemplo precedente.

15 En este experimento, se alcanzó una conversión de etileno de 36,6 % m., siendo las selectividades frente a acetaldehído, ácido acético y  $\text{CO}_2$  de 36,9 %, 34,7 % y 10,1 %, respectivamente.

#### EJEMPLO IX

20 La alimentación, que se hizo pasar a través de un sistema catalítico fluidizado, a 220° C., estaba constituida por etileno, oxígeno, nitrógeno, ácido clorhídrico gaseoso y vapor de agua en una relación molar de  
25 1:1/2:0,2:4. La velocidad espacial alcanzó a 160 litros de etileno por litro de catalizador, por hora, siendo la velocidad lineal gaseosa de 5 cm/segundo. La composición catalítica era la siguiente:



Se alcanzó una conversión de etileno de 27,8 % m. Las selectividades frente a acetaldehído, ácido acético y  $\text{CO}_2$  fueron 38,5 %, 12,6 % y 5,0 %, respectivamente.

5

EJEMPLO X

10

Con fines comparativos, se empleó el mismo catalizador en un experimento a una temperatura de reacción de 228°C y una relación molar de ácido clorhídrico gaseoso a etileno de 0,1, siendo el resto de las condiciones iguales a las mencionadas en el Ejemplo IX.

Se comprobó que se había convertido 29,1 % m. de etileno, del cual 51,5 % se convirtió en acetaldehído, 20,6% en ácido acético y 5,5% en  $\text{CO}_2$ .

15

EJEMPLO XI

20

Finalmente, se realizó un experimento con el mismo catalizador, en el que la relación molar de ácido clorhídrico gaseoso a etileno se había rebajado a 0,05. La temperatura de reacción fué de 226°C. siendo las otras condiciones iguales que las del Ejemplo IX.

Se comprobó que la conversión de etileno había sido de 28,9% m., del cual el 66,1% se había convertido en acetaldehído, 17,3% en ácido acético y 6,2% en  $\text{CO}_2$ .

25

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 29 de Mayo de 1962, bajo el nº 279.024, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

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

1.<sup>a</sup> - Un procedimiento para la preparación de compuestos carbonílicos que comprende hacer reaccionar una olefina en fase gaseosa con oxígeno molecular o con un gas que contenga oxígeno molecular, a una temperatura por debajo de 350°C, en presencia de vapor de agua, y de halógeno, y/o haluro de hidrógeno, y/o uno o más compuestos productores de halógeno y/o haluro de hidrógeno bajo las condiciones de reacción, y de un catalizador que comprende a) un soporte sólido, b) uno o más compuestos de metales preciosos del grupo VIII del sistema periódico, c) uno o más compuestos de hierro, cobalto o níquel o de metales de transición del grupo I o del grupo VII del sistema periódico, y d) uno o más compuestos de metales alcalinos que tienen números atómicos desde 11 a 55 inclusive.

2.<sup>a</sup> - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, en el que el catalizador contiene un compuesto de paladio.

3.<sup>a</sup> - Un procedimiento según se reivindica en las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el catalizador contiene uno o más compuestos de metales que tienen números atómicos desde 25 a 29 inclusive.

4.<sup>a</sup> - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 3, en el que el catalizador contiene uno o más compuestos de cobre.

5.<sup>a</sup> - Un procedimiento según se reivindica en cual-

288401



quiera de las reivindicaciones 1-4 en el que el compuesto de metal alcalino es un compuesto de potasio.

5 6º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el catalizador contiene también uno o más compuestos de metales de transición de uno o más de los grupos III-VI del sistema periódico.

10 7º. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 6, en el que el catalizador contiene uno o más compuestos de metales de tierras raras.

8º. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 7½ en el que el catalizador contiene uno o más compuestos de didimio.

15 9º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el catalizador contiene por lo menos tres y como máximo 15 átomos de hierro, cobalto o níquel o de metales de transición de los grupos I y VII, y por lo menos tres y como máximo 15 átomos de metales alcalinos que tienen número atómico desde  
20 11 a 55 inclusive, por cada átomo de metal precioso del grupo VIII.

25 10º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-9 en el que el catalizador contiene por lo menos uno y como máximo 7 átomos de metales de transición de los grupos III-VI del sistema periódico por cada átomo de metal precioso del grupo VIII.

11º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que los compuestos metálicos presentes en el catalizador son sales.

30 12º. - Un procedimiento según se reivindica en la



reivindicación 11, en el que el catalizador contiene haluros y sulfatos de los metales presentes en el mismo.

5 13<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 11 ó 12, en el que por lo menos 30% de los aniones de las sales son iones sulfato.

14<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que el soporte es gel de sílice.

10 15<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 14, en el que el gel de sílice tiene un área superficial de, por lo menos, 1 m<sup>2</sup>/gr. para un diámetro de poro promedio de 80 $\mu$ , por lo menos.

15 16<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en el que la relación molar de la olefina al oxígeno molecular está comprendida entre 0,5:1 y 10:1.

20 17<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-16, en el que la olefina se hace pasar a través del catalizador o sobre el mismo, con una velocidad espacial entre 10 y 1000 litros de olefina por litro de catalizador por hora.

25 18<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 17, en el que la velocidad espacial está comprendida entre 20 y 200 litros de olefina por litro de catalizador por hora.

19<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-18, en el que el catalizador se emplea en estado fluidizado.

30 20<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-19, en el que la reacción



se realiza en presencia de cloruro de hidrógeno en cantidad tal que la relación molar del cloruro de hidrógeno a la olefina está comprendida entre 0,001 y 0,5.

21<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-20, en el que la olefina es una mono-olefina.

22<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 21, en el que la olefina es una alfa-mono-olefina.

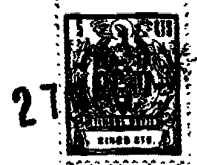
23<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 21 ó 22, en el que la olefina es etileno.

24<sup>a</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-23, en el que la reacción se realiza a una temperatura comprendida entre 180<sup>o</sup> y 350<sup>o</sup>C.

25<sup>a</sup>. - Mejoras introducidas en la fabricación de catalizadores nuevos adecuados para empleo en un procedimiento para la preparación de compuestos carbonílicos según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-24, caracterizadas porque dichos catalizadores comprenden a) un soporte sólido, b) uno o más compuestos de metales preciosos del grupo VIII del sistema periódico, c) uno o más compuestos de hierro, cobalto o níquel o de metales de transición del grupo I o VII del sistema periódico, y d) uno o más compuestos de metales alcalinos que tienen números atómicos desde 11 a 55 inclusive.

26<sup>a</sup>. - Mejoras según se reivindican en la reivindicación 25, según las cuales el metal precioso del grupo VIII del sistema periódico es paladio.

27<sup>a</sup>. - Mejoras según se reivindican en las reivindicaciones 25 ó 26, caracterizadas porque dichos catalizado-



res contienen uno o más compuestos de metales que tienen número atómico desde 25 a 29 inclusive.

5 28<sup>a</sup>. - Mejoras según se reivindican en la reivindicación 27, caracterizadas porque dichos catalizadores contienen uno o más compuestos de cobre.

29<sup>a</sup>. - Mejoras según se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones 25 ó 28, según las cuales el compuesto de metal alcalino es un compuesto de potasio.

10 30<sup>a</sup>. - Mejoras según se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones 25-29, caracterizadas porque dichos catalizadores contienen también uno o más compuestos de metales de transición de uno o más de los grupos III-VI del sistema periódico.

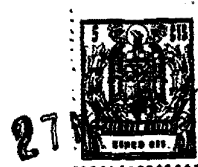
15 31<sup>a</sup>. - Mejoras según se reivindican en la reivindicación 30, caracterizadas porque dichos catalizadores contienen uno o más compuestos de metales de tierras raras.

32<sup>a</sup>. - Mejoras según se reivindican en la reivindicación 31, caracterizadas porque dichos catalizadores contienen uno o más compuestos de didimio.

20 33<sup>a</sup>. - Mejoras según se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones 25-32, según las cuales los compuestos metálicos presentes en los mismos son sales.

25 34<sup>a</sup>. - Mejoras según se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones 25-33, caracterizadas porque dichos catalizadores contienen haluros y sulfatos de los metales presentes en los mismos.

35<sup>a</sup>. - Mejoras según se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones 25-32, según las cuales el sopor-



te es gel de sílice.

362. - Un procedimiento para la preparación de compuestos carbonílicos.

5. Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 27 MAY. 1963

P. A.

Agencia de Estudios  
por Fide

288401