

318831

PATENTE DE INTRODUCCION

=====  
Case No. 5-52568



*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

" PROCEDIMIENTO EN FASE VAPOR PARA LA  
PREPARACION DE ESTERES INSATURADOS ".

=====

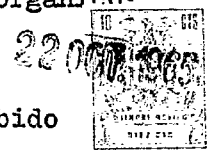
*Solicitante:* NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION,  
entidad norteamericana, residente en 99 Park Avenue,  
New York, 16, Estado de Nueva York, EE.UU. de A.

=====

La presente invención se relaciona con un perfeccionado procedimiento para preparar ésteres orgánicos insaturados. Más particularmente, se relaciona con un nuevo método, para preparar ésteres insaturados de

5.

ácidos orgánicos a partir de compuestos orgánicos insaturados.



- En los años recientes ha habido una incrementada demanda de ésteres insaturados de
- 5. ácidos orgánicos en una serie de terrenos, tales como en la preparación de polímeros, copolímeros y resinas a partir de esos polímeros. Además, estos ésteres han ido teniendo una creciente aplicación en la síntesis de drogas y
  - 10. como intermedios químicos, tales como agentes acetiladores. Estas incrementadas demandas han conducido a intentos de producción de estos ésteres en elevadas proporciones mediante procedimientos económicos y eficientes. Aunque no
  - 15. se pretende limitarse a ello, por conveniencia el presente procedimiento se explicará e ilustrará en relación con el acetato de vinilo.

- La primera mención del acetato de vinilo se hizo en 1912 cuando Klatte la
- 20. obtuvo como subproducto en la preparación de diacetato de etilideno mediante la combinación directa de ácido acético y acetileno en presencia de una sal mercuríca. El acetato de vinilo se produce ahora comercialmente median-
  - 25. te la reacción de acetileno con ácido acético o de acetaldehído con anhídrido acético. Una desventaja principal de estos procedimientos es el costo relativamente elevado de los reactivos. Esto se muestra en grado mayor aún en
  - 30. la preparación de ésteres distintos al aceta-

to de vinilo, por ejemplo en la síntesis del acetato de propenilo a partir de acetileno metílico.



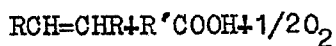
5. Un objeto de esta invención es la provisión de un nuevo y eficaz método de preparación de ésteres insaturados a partir de compuestos orgánicos insaturados, sustituidos e insustituidos, y ácidos orgánicos.

10. Otro objeto de la invención es la preparación de ésteres insaturados de ácidos orgánicos mediante un procedimiento catalítico y continuo que vence las desventajas de los procedimientos del arte anterior.

15. Otro objeto es la producción de elevadas proporciones de acetato de vinilo a partir de etileno mediante un procedimiento en fase gaseosa directo y eficiente.

20. Otros objetos de la invención resultarán evidentes con la siguiente descripción y versiones de la misma.

25. De acuerdo con esta invención, se reaccionan un compuesto orgánico insaturado, un ácido orgánicos y oxígeno o un gas que lo contenga en fase gaseosa y en presencia de un adecuado catalizador para formar el correspondiente éster. La reacción general para preparar ésteres insaturados por el procedimiento de esta invención puede ilustrarse por la siguiente ecuación :



- en la que una u otra R o ambas pueden ser hidrógeno o un radical alifático, cicloalifático o aromático de cadena ramificada o recta sustituido o sin sustituir, que tenga de 1 a 16
5. átomos de carbono aproximadamente por molécula, no excediendo el número total de átomos de carbono por molécula de 18. R' puede ser hidrógeno o un radical alifático, cicloalifático o aromático de cadena ramificada o recta,
10. sustituido o insustituido, que tenga de 1 a 17 átomos de carbono aproximadamente por molécula y preferiblemente, debido a bajas presiones de vapor, de 1 a 10 átomos de carbono por molécula. Más particularmente, R' puede ser hidrógeno, alquilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo y cloro y derivados carboxilos sustituidos de los mismos.
- 15.

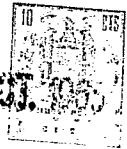
- El material inicial puede ser cualquier alqueno; ejemplos típicos incluyen al etileno, propileno, buteno-1, isobutileno, exeno-1,
20. isoocteno, triisobutileno, butadieno, estiréno, p-cloroestireno, acetato de alilo, alil-benceno, acrilato de etilo, octadeceno-1, buteno-2, penteno-2, penteno-3, exadieno-1,5 y similares,
25. así como mezclas de ellos.

El ácido orgánico libre R'COOH, que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, que reac-



ciona con el compuesto insaturado  $RCH=CHR$  puede ser fórmico, acético, cloroacético, fenilacético, propiónico, isobutírico, benzoico, p-tolúico, láurico, palmítico, esteárico y similares, así como mezclas de ellos. También pueden emplearse ácidos dicarboxílicos tales como el ácido adípico.

El catalizador puede ser cualquier miembro del grupo del platino o del grupo de metales de paladio, o un óxido o una sal de los mismos, ya sea orgánica o inorgánica. Preferiblemente, el catalizador será un metal noble del Grupo VIII, sal u óxido, incluyéndose como ejemplos específicos del mismo, el paladio, rodio, platino, rutenio, osmio, iridio, benzoato, paladioso, acetato paladioso, propionato paladioso, acetato ruténico, benzoato platinoso, acetato ródico, cloruro paladioso, óxido paladioso, bromuro paladioso, sulfato paladioso, dicloruro de platino, óxido de platino, cloruro de rodio, tricloruro de rodio, óxido de rodio, cloruro de rutenio, óxido de rutenio, cloruro de iridio y similares, así como mezclas de ellos. Son preferibles las sales que contienen la valencia de metales (II) y especialmente las sales metálicas de paladio (II). El catalizador puede ser sin sustentar o sustentado sobre un material adecuado, tal como carbono, sílice, alúmina o similares. Los catalizadores sustentados pueden obtenerse co-



22001.000

- mercialmente o prepararse por cualquier medio conveniente, tal como disolviendo la sal o sales metálicas en un adecuado disolvente, por ejemplo agua, añadiendo el soporte, por ejemplo carbono; y evaporando el disolvente con calor bajo vacío. Solo han de emplearse cantidades catalíticas de catalizador y las cantidades específicas pueden variar entre el 0,05 y el 10% en peso aproximadamente, basado en la mezcla de reacción total, y preferiblemente del 0,2 al 5% en peso.
- 5.
- 10.

- La actividad del catalizador puede promoverse, si se desea, mediante la adición de 1 a 10 equivalentes aproximadamente por equivalente de catalizador de un promotor haluro metálico. Tales promotores son preferiblemente metales de transición o sales metálicas de transición, tales como por ejemplo cloruro férrico, bromuro férrico, acetato férrico, cloruro cúprico, acetato cúprico, cloruro de manganeso, cloruro de cromo, cloruro cobaltoso, cloruro de sodio, cloruro de oro, cloruro de níquel y similares, o mezclas de ellos. Los catalizadores preferidos son el rodio y el paladio, ya sea como metal libre o como óxido o sal de los mismos. Los promotores preferidos son las sales cúpricas y las férricas.
- 15.
- 20.
- 25.

- Ni la temperatura de reacción ni la presión de reacción son críticas. La reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura
- 30.

- comprendida entre 0 y 350°C y preferiblemente entre 50 y 250°C y a una presión de 1,055 a 70,31 kg/cm<sup>2</sup> y preferiblemente de 1,055 a 7,03 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente. Aunque teóricamente es posible una gama de temperaturas más amplia, sin que el procedimiento de esta invención deje de ser utilizable, a 0°C la cantidad de reactivo normalmente líquido que puede retenerse en fase gaseosa es muy pequeña y a temperaturas superiores a 350°C aproximadamente se forman ciertos subproductos indeseados.
- 5.
- 10.

En una versión específica de la presente invención, se pasa una corriente gaseosa que comprende etileno, ácido acético y oxígeno sobre un catalizador adecuado, recuperándose acetato de vinilo de los gases de expulsión.

- 15.
- Puede mantenerse convenientemente un nivel constante de ácido acético en la corriente gaseosa saturando el etileno y el oxígeno mediante paso de los mismos sobre ácido acético líquido. También es posible, si se desea, vaporizar el ácido acético separadamente en una cámara de centelleo y dosificarlo como gas. Los gases de expulsión son enfriados o depurados para la recuperación del acetato de vinilo. Así, el acetato de vinilo producto se obtiene en solución con un exceso de ácido acético, si lo hay, y esta mezcla puede separarse por cualquier medio conveniente, por ejemplo mediante destilación fraccional.
- 20.
- 25.
- 30.



22 OCT 1961

- Las cantidades de oxígeno, compuesto orgánico insaturado y ácido orgánico pueden variar cada una de ellas entre el 2,5 y el 95% en volúmen aproximadamente. La mezcla estequiométrica contendría aproximadamente un 20% de oxígeno en la corriente gaseosa, un 40% aproximadamente del compuesto orgánico insaturado y un 40% de ácido orgánico aproximadamente: En versiones preferidas, el contenido en oxígeno puede oscilar entre el 5 y el 50% aproximadamente, el hidrocarburo insaturado entre el 5 y el 85% y el ácido orgánico entre el 5 y el 60%.

- El oxígeno requerido para este procedimiento puede emplearse en forma pura o como un gas que contenga oxígeno, tal como aire. Debido a la economía implicada, el aire es la fuente preferida de oxígeno.

- De acuerdo con otro aspecto de esta invención, puede encontrarse presente vapor de agua en la corriente de alimentación, con el resultado de una producción simultánea de ésteres insaturados y compuestos carbonilos.

- El presente procedimiento de preparación de ésteres orgánicos presenta diversas ventajas sobre los procedimientos del arte. La realización de la reacción en fase gaseosa tiene por resultado una operación más sencilla y eficiente, puesto que no se requie-



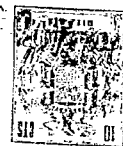
ren partes móviles en el aparato. La separación se simplifica también puesto que el producto se obtiene como destilado libre de materiales extraños, a excepción del ácido orgánico reactivo, Además, las reacciones en fase gaseosa permiten generalmente una operación continua y evitan la necesidad de costosos disolventes.

- 5.
- Además de emplearse para la producción de acetato de vinilo, la reacción aquí descrita es aplicable a compuestos insaturados o alquenos distintos a los compuestos etilénicamente insaturados en la posición terminal, tales como etileno, y a otros ácidos orgánicos. Por ejemplo, puede reaccionarse buteno-2 ó estireno con ácido acético y oxígeno en presencia de un adecuado catalizador para producir una mezcla de acetatos insaturados correspondientes al compuestos  $RCH=CHR$  inicial. También puede sustituirse el ácido acético por otros ácidos orgánicos para producir los correspondientes ésteres insaturados.
- 10.
- 15.
- 20.

En los siguientes ejemplos se ilustra la práctica más detallada de la presente invención. Estos ejemplos son solo ilustrativos y no se pretende limitar con ellos la invención, salvo en el sentido indicado en las adjuntas reivindicaciones.

- 25.

318831



EJEMPLO I

=====

5. Se relleno un segmento de tubo de vidrio de 8 mm de diámetro interno con 10 gramos de catalizador ( 0,5% Pd sobre carbono de 4 a 12 mallas). Se calentó el tubo a 117-119°C. Se burbujeó una corriente de etileno (6,8 litros ó 278 milimoles por hora ) a través de ácido acético a 120°C para producir una corriente de 400 a 450 milimoles de ácido acético, 278 milimoles de etileno y 49 milimoles de oxígeno por hora que se pasó a través de la capa de catalizador. Los gases de expulsión se pasaron a través de una trampa a -78°C. El análisis del condensado mediante cromatografía gaseosa mostró una conversión horaria a acetato de vinilo del 0,5 al 0,7%, basado en el oxígeno.
- 10.
- 15.

EJEMPLO II

=====

20. Se repitió el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de emplearse 40 gramos de catalizador y de que el tubo tenía un diámetro interno de 16 mm: El nivel de conversión fué del 2 al 2,5%, basado en el oxígeno.
- 25.

EJEMPLO III

=====

30. Se repitió el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de que la temperatura de reacción fué de 210°C. El nivel de conversión



fué del 2 al 3%, basado en el oxígeno.

EJEMPLO IV

5. Se repitió el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de que la temperatura de reacción fué de 27°C y el contenido en ácido acético de la corriente gaseosa fué de 15,5 milimoles. El nivel de conversión fué del 0,4 al 0,5%, basado en el ácido acético.

10. EJEMPLO V

15. Se repitió el procedimiento del ejemplo I, empleando una corriente gaseosa de 366 milimoles de oxígeno, 41 milimoles de etileno y 550 milimoles de ácido acético por hora. El nivel de conversión fué del 0,4 al 0,5%, basado en el etileno.

EJEMPLO VI

20. Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, con la excepción de que el catalizador era un 1% de Pd sobre C. El nivel de conversión fué del 0,7 al 2%, basado en el oxígeno.

EJEMPLO VII

25. Se repitió el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de que el catalizador era un 1% de Pd sobre  $Al_2O_3$ . El nivel de conversión fué del 0,4 al 3,5%, basado en el oxígeno.
- 30.

318831



EJEMPLO VIII

5. Se repitió el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de que el catalizador era 1 milimol de acetato paladioso sobre 10 gramos de carbono de 6 a 14 mallas, preparado por disolución de acetato paladioso en ácido acético, adición de carbono y ulterior evaporación con calor y vacío. El nivel de conversión fué del
10. 0,5 al 1,7% basado en el oxígeno.

EJEMPLO IX

15. Se repitió el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de que el catalizador era un milimol de  $Cl_2Pd$  sobre 10 gramos de carbono de 6 a 14 mallas preparado por disolución del  $Cl_2Pd$  en agua adición del carbono y ulterior evaporación con calor y vacío. El nivel de conversión fué del 0,2 al 0,5%, basado en el oxígeno.
20. geno.

EJEMPLO X

25. Se repitió el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de que el catalizador era un milimol de  $Cl_2Pd$ , 2 milimoles de  $Cl_3Fe$  y 6 milimoles de  $Cl_2Cu$  sobre 10 gramos de carbono, preparado por disolución de las sales en agua, adición de carbono y ulterior evaporación con calor y vacío. El nivel de conversión fué
30. del 1,5 al 5,0%, basado en el oxígeno.

318831

EJEMPLO XI

=====

5. Se repitió el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de que el catalizador era un milimol de  $\text{Cl}_3\text{Rh}$  sobre 10 gramos de carbono, preparado por disolución de la sal en agua, adición del carbono y ulterior evaporación con calor y vacío. El nivel de conversión fué del 1,3 al 2,2%, basado en el oxígeno.

10. EJEMPLO XII

=====

22 OCT 1955



15. Se repitió el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de que el catalizador era un milimol de  $\text{Cl}_2\text{Pt}$  sobre 10 gramos de carbono, preparado por disolución de la sal en agua, adición del carbono y ulterior evaporación con calor y vacío. El nivel de conversión fué del 0,05%, basado en el oxígeno.

20. EJEMPLO XIII

=====

25. Se repitió el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de que el catalizador era 1 milimol de  $\text{Br}_2\text{Pd}$  sobre 10 gramos de carbono, preparado por disolución de la sal en agua, adición del carbono y ulterior evaporación con calor y vacío. El nivel de conversión fué del 0,6 al 0,8%, basado en el oxígeno.

EJEMPLO XIV

=====

30. Se repitió el procedimiento del ejemplo

5. plo I, con la excepción de que el catalizador era un milimol de  $Cl_3Rh$ , 2 milimoles de  $Cl_3Fe$  y 6 milimoles de  $Cl_2Cu$  sobre 10 gramos de carbono, preparado por disolución de las sales en agua, adición del carbono y evaporación con calor y vacío. El nivel de conversión fué del 2 al 5%, basado en el oxígeno.



EJEMPLO XV

10. Se repitió el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de que el catalizador era 10 gramos de platino al 1% sobre carbono de 4 a 8 mallas. El nivel de conversión fué del 0,23% basado en el oxígeno.

EJEMPLO XVI

15. Se repitió el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de que la corriente gaseosa consistía en 6,8 litros ( 278 milimoles ), por hora, de etileno, 6,0 litros por hora de aire ( 49 milimoles por hora de oxígeno ) y de 700 a 750 milimoles por hora de ácido acético. La temperatura de la columna se mantuvo a 100°C. La conversión a acetato de vinilo fué del 0,5% basado en el oxígeno del aire.

EJEMPLO XVII

20. Se cargó un matraz de 3 cuellos provisto de agitador mecánico, termómetro y adecuadas conexiones para gas con 10 gramos de pa-

25.

30.

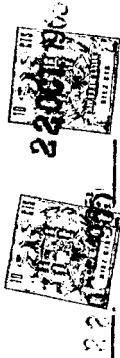
22 OCT 1965



- ladio al 0,5% sobre carbono de 100 mallas y más finos. Se burbujeó una corriente gaseosa consistente en 6,8 litros ( 278 milimoles ) de etileno y 1,2 litros ( 49 milimoles ) de oxígeno
5. por hora a través de ácido acético a 100°C, a fin de arrastrar de 400 a 450 milimoles por hora de ácido acético y luego se pasó a través del matraz de reacción, mantenido a 120°C. Los gases de expulsión se pasaron a través de una trampa y se analizó el condensado para la determinación del contenido en acetato de vinilo mediante cromatografía en fase vapor. El nivel de conversión horaria a acetato de vinilo fué del 2%, basado en el oxígeno.
- 10.
15. EJEMPLO XVIII Se repitió el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de emplearse un flujo horario de 6 milimoles de etileno, 1 milimol de oxígeno y 8 milimoles de ácido acético. El nivel de conversión a acetato de vinilo fué del
20. 41%, basado en el oxígeno.

Estos ejemplos se resumen en la siguiente tabla :

318831



Ejemplo	Corriente gaseosa, milimoles por hora de		Acido acético.	Temperatura de reacción, °C.	Catalizador (10 gramos salvo indicación en contrario).	Nivel de conversión horaria, %.
	Etileno	Oxígeno				
I.....	278	49	400-450	120	0,5% de Pd sobre carbono 4-12 mallas	10.5-0.7
II.....	278	49	400-450	120	40 gramos de Pd 0,5%/C	12-2.5
III.....	278	49	400-450	210	0,5% Pd/C	12-3
IV.....	278	49	15.5	27	0,5% de Pd/C	20.4-0.5
V.....	41	366	550	120	0,5% de Pd/C	30.4-0.5
VI.....	278	49	400-450	120	1% de Pd/C	10.7-2
VII.....	278	49	400-450	120	1% de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.4-3.5
VIII.....	278	49	400-450	120	1 milimol de (OAc) <sub>2</sub> Pd sobre 10 gramos de C	10.5-1.7
IX.....	278	49	400-450	120	1 milimol de Cl <sub>2</sub> Pd sobre 10 gramos de C	10.2-0.5
X.....	278	49	400-450	120	1 milimol de Cl <sub>2</sub> Pd, 2 milimoles de Cl <sub>3</sub> Fe y 6 milimoles de Cl <sub>2</sub> Cu sobre 10 gramos de C.	11.5-5.0
XI.....	278	49	400-450	120	1 milimol de Cl <sub>3</sub> Rh sobre 10 gramos de C	11.3-2.2
XII.....	278	49	400-450	120	1 milimol de Cl <sub>2</sub> Pt	10.05
XIII.....	278	49	400-450	120	1 milimol de Br <sub>2</sub> Pd sobre C	10.6-0.8
XIV.....	278	49	400-450	120	1 milimol de Cl <sub>3</sub> Rh, 2 milimoles de Cl <sub>3</sub> Fe, 6 milimoles de Cl <sub>2</sub> Cu sobre 10 gramos de C.	12-5
XV.....	278	49	400-450	120	1 % de Pt sobre C de 4 a 8 mallas	10.23
XVI.....	278	49	700-750	100	0,5% de Pd sobre C de 4 a 12 mallas	10.5
XVII.....	278	49	400-450	120	0,5% de Pd sobre C de 100 mallas y más fino	12.0
XVIII.....	6	1	8	120	0,5% de Pd sobre C de 4 a 12 mallas.	141

(1) Basado sobre el oxígeno (2) Basado sobre el ácido acético.

(3) Basado sobre el etileno.

T A B L A

Ejemplo	Corriente gaseosa, milimoles por hora de		Acido acético.	Temperatura de reacción, °C .	Cat inc
	Etileno	Oxígeno			
I.....	278	49	400-450	120	0,5
II.....	278	49	400-450	120	40
III.....	278	49	400-450	210	0,5
IV.....	278	49	15.5	27	0,5
V.....	41	366	550	120	0,5
VI.....	278	49	400-450	120	1%
VII.....	278	49	400-450	120	1%
VIII.....	278	49	400-450	120	1 m
IX.....	278	49	400-450	120	1 m
X.....	278	49	400-450	120	1 m
					mil
XI.....	278	49	400-450	120	1 m
XII.....	278	49	400-450	120	1 m
XIII.....	278	49	400-450	120	1 m
XIV.....	278	49	400-450	120	1 m
					mil:
XV.....	278	49	400-450	120	1 %
XVI.....	278	49	700-750	100	0,5%
XVII.....	278	49	400-450	120	0,5%
XVIII....	6	1	8	120	0,5%

(1) Basado sobre el oxígeno (2) Basado sobre el ácido acético.

(3) Basado sobre el etileno.

318831

- 17 -

Temperatura de  
20°C.Catalizador (10 gramos salvo  
indicación en contrario).Nivel de con-  
versión hora-  
ria, %.

120	0,5% de Pd sobre carbono 4-12 mallas	10.5-0.7
120	40 gramos de Pd 0,5%/C	12-2.5
210	0,5% Pd/C	12-3
27	0,5% de Pd/C	20.4-0.5
120	0,5% de Pd/C	30.4-0.5
120	1% de Pd/C	10.7-2
120	1% de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.4-3.5
120	1 milimol de (OAc) <sub>2</sub> Pd sobre 10 gramos de C	10.5-1.7
120	1 milimol de Cl <sub>2</sub> Pd sobre 10 gramos de C	10.2-0.5
120	1 milimol de Cl <sub>2</sub> Pd, 2 milimoles de Cl <sub>3</sub> Fe y 6 milimoles de Cl <sub>2</sub> Cu sobre 10 gramos de C.	11.5-5.0
120	1 milimol de Cl <sub>3</sub> Rh sobre 10 gramos de C	11.3-2.2
120	1 milimol de Cl <sub>2</sub> Pt	10.05
120	1 milimol de Br <sub>2</sub> Pd sobre C	10.6-0.8
120	1 milimol de Cl <sub>3</sub> Rh, 2 milimoles de Cl <sub>3</sub> Fe, 6 milimoles de Cl <sub>2</sub> Cu sobre 10 gramos de C.	12-5
120	1 % de Pt sobre C de 4 a 8 mallas	10.23
100	0,5% de Pd sobre C de 4 a 12 mallas	10.5
120	0,5% de Pd sobre C de 100 mallas y más fino	12.0
120	0,5% de Pd sobre C de 4 a 12 mallas.	141

EJEMPLO XIX

318831



5. Se repitió el procedimiento del ejemplo I, con la excepción de que la temperatura de la capa de catalizador fué de 100°C y se emplearon 278 milimoles por hora de trans-2-buteno de elevada pureza en lugar del etileno. El análisis de un condensado del material de expulsión mediante cromatografía en fase vapor indicó la presencia de acetato de butenilo.

10. Aunque anteriormente se ha expuesto solo un número limitado de versiones de la invención aquí presentada, es posible producir otras versiones más sin apartarse del concepto inventivo aquí expuesto.

15. N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre : " PROCEDIMIENTO EN FASE VAPOR PARA LA PREPARACION DE ESTERES INSATURADOS "; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- " Procedimiento en fase vapor para la preparación de ésteres insaturados" ca-



- caracterizado porque comprende el paso de una mezcla gaseosa sustancialmente anhídrica consistente esencialmente en un compuesto orgánico insaturado seleccionado del grupo consistente
5. en alquenos, butadieno, estireno, p-cloroestireno, acetato de alilo, benceno alílico, acrilato etílico y exadieno-1,5, un ácido carboxílico orgánico de fórmula  $R'COOH$ , en la que  $R'$  es seleccionado del grupo consistente en
10. hidrógeno, alquilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo y cloro, así como derivados carboxilos sustituidos de los mismos, que tiene de 1 a 17 átomos de carbono por molécula, y oxígeno, sobre un catalizador sólido seleccionado del grupo
15. consistente en metales nobles del Grupo VIII, óxidos y sales de ellos.
- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho compuesto orgánico insaturado es un alqueno.
20. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque dicho alqueno es etileno.
- 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho catalizador es uno que contiene metal de paladio.
25. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado catalizador es uno que contiene metal de platino.
- 30.

220 OCT 20 1957 318831

6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho compuesto orgánico insaturado es etileno.

5. 7ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 4ª y 6ª, caracterizado porque el citado catalizador es acetato paládico.

8ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 4ª y 6ª, caracterizado porque el citado catalizador es cloruro paládico.

10. 9ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 4ª y 6ª, caracterizado porque dicho catalizador es tricloruro de rodio.

15. 10ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 6ª, caracterizado porque la temperatura de reacción está comprendida de 0 a 350°C.

20. 11ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 6ª, caracterizado porque la reacción se utiliza a una presión de 1.055kg/cm<sup>2</sup> a 70,31 kg/cm<sup>2</sup>.

12ª.- " Procedimiento en fase vapor para la preparación de ésteres insaturados "; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

MADRID, 22 OCT. 1957

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION.

J. GONZALEZ FLEDO Y COMPAÑIA