

A. 89.991
File 3732 LH (LJR)



327679

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el día 8 de Junio de 1.966, con el Nº. 327.679
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE STANDARD OIL COMPANY, entidad norteameri-
cana, establecida en Midland Building, Cleveland, Ohio,
Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE UNA MONOOLEFINA
EN UN DIENO CONJUGADO"

=====

Este invento se refiere a un procedimiento pa
ra la conversión de monoolefinas en diolefinas por medio
de una oxideshidrogenación catalítica y más particularmen
te concierne a la oxideshidrogenación catalítica de mono-
olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono a dienos

5



conjugados que tienen de 4 a 10 átomos de carbono en presencia de un catalizador de molibdato de bismuto que contiene también los óxidos de al menos dos metales de transición del grupo VIII de la tabla periódica de Mendelejev de los elementos.

5

Los catalizadores preferidos en este invento están compuestos de molibdato de bismuto más los óxidos de al menos dos metales de transición del grupo VIII y preferiblemente uno de estos metales de transición es hierro.

10

Parte del bismuto del molibdato de bismuto puede ser reemplazado por uno o varios de los elementos antimonio, estaño, cobre o arsénico. Los catalizadores más preferidos están compuestos de fosfomolibdato de bismuto más óxido de hierro y el óxido de al menos un metal de transición del grupo VIII, y parte del bismuto puede estar reemplazado por uno o más de los elementos antimonio, estaño, cobre o arsénico.

15

En el procedimiento del invento, hidrocarburos monoolefínicos alifáticos o cíclicos que contienen de 4 a 10 átomos de carbono son oxideshidrogenados a la correspondiente diolefina o compuesto aromático. Más particularmente, este invento concierne a la conversión de monoolefinas que tienen una cadena recta de al menos 4 átomos de carbono en diolefinas conjugadas y concierne más particularmente a la formación de butadieno-1,3 e isopreno a partir de los butenos normales y de los isopentenos, respectivamente.

20

25

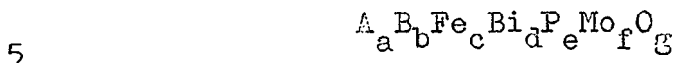
30

Este procedimiento implica hacer pasar una monoolefina y oxígeno molecular, tal como aire, en presencia o ausencia de un diluyente tal como vapor de agua,

327679



dióxido de carbono, nitrógeno u otro gas inerte, a una temperatura moderada sobre un catalizador de la siguiente composición:



en la cual A es un metal de transición del grupo VIII de la tabla periódica de Mendelejef y B es al menos uno de los elementos antimonio, estaño, cobre y arsenico, en que a es un número de 0,1 a 12, b es un número de 0 a 12, c es un número de 0,1 a 12, d es un número de 0,1 a 12, e es un número de 0 a 12, f es un número de 6 a 12 y g es un número determinado por las necesidades de valencia de A, B, Fe, Bi, P y Mo. Se prefiere que los elementos representados por A, B, Fe, Bi, P y Mo estén en sus más altos estados de oxidación, o próximos a ellos, en el presente procedimiento. Aunque el molibdeno en la precedente composición de catalizador puede ser reemplazado parcial o completamente por tungsteno para producir resultados aceptables en el presente procedimiento, se prefiere emplear solo molibdeno. Una ilustración específica de un catalizador activo dentro del alcance del presente invento es la composición $Ni_{10,5} Fe Bi_{0,5} Mo_{12} O_{55}$ que está soportado sobre un soporte de sílice.

Los catalizadores aquí realizados son catalizadores de oxideshidrogenación inesperadamente buenos. Con la composición específica de catalizador antes mencionada, 82% de buteno-1 fue convertido en butadieno-1,3 con una selectividad de 92%. Además de su alta eficacia para producir la reacción deseada, los catalizadores aquí realizados son eficaces a temperaturas de reacción inespera-



damente bajas, lo cual es una ventaja decisiva. La alta actividad de estos catalizadores en dicho intervalo de temperaturas relativamente bajas es sorprendente a la vista de la descripción de la patente USA 2.991.320 que describe la preparación de butadieno utilizando un catalizador de fosfomolibdato de bismuto en el intervalo de temperaturas de 400 a 538°C. Además, la presencia de hierro y un segundo elemento de metal de transición del grupo VIII en el catalizador del presente procedimiento aumenta en más del triple la conversión de buteno-1 en butadieno-1,3 con relación a la obtenida con una composición de catalizador que contiene solo un elemento del grupo VIII tal como se describe en la patente USA 3.110.746. Con el mejor catalizador descrito en la patente USA 3.110.746, un óxido de bismuto, hierro y molibdeno, se obtuvo una conversión de 28% de buteno-1 en butadieno-1,3 bajo las condiciones de reacción empleadas en el presente procedimiento mientras que se obtuvo una conversión de 82% utilizando el catalizador $Ni_{10,5}FeBi_{0,5}Sb_{0,5}Mo_{12}O_{55}$ bajo las mismas condiciones.

Los catalizadores útiles en el presente procedimiento pueden ser utilizados solos, soportados sobre, o impregnados en un material de soporte. Materiales de soporte apropiados incluyen sílice, alúmina, óxido de torio, óxido de zirconio, óxido de titanio fosfato de boro, carburo de silicio, piedra pomez, tierra de diatomeas, arcilla y similares. En general, este soporte se puede emplear en cantidades menores del 95% en peso de la composición final de catalizador.

Los catalizadores aquí realizados pueden ser



calcinados para producir propiedades físicas deseables tales como resistencia al rozamiento, un área superficial y un tamaño de partículas óptimos. Se prefiere generalmente que el catalizador calcinado sea posteriormente tratado

5 térmicamente en presencia de oxígeno y a una temperatura por encima de 260°C pero por debajo de una temperatura perjudicial para el catalizador.

Los catalizadores de este invento son activos a temperaturas tan bajas como 200°C, aunque su estabilidad redox es más favorable a temperaturas ligeramente superiores. A 250°C o más, los catalizadores realizados en este invento muestran propiedades muy estables y activas.

10

El intervalo óptimo de temperaturas para convertir buteno-1 en butadieno-1,3 por el presente procedimiento está entre 250 y 325°C, y no hay ventaja aparente en trabajar a temperaturas muy por encima de 400°C.

15

La presión a la que se conduce usualmente el presente procedimiento es aproximadamente la presión atmosférica aunque son activas presiones desde ligeramente por debajo de la atmosférica hasta de 3 atmósferas y más.

20

El tiempo de contacto aparente empleado en el presente procedimiento puede estar dentro del intervalo de 0,1 a 50 segundos, y para una buena selectividad y buenos rendimientos se prefiere un tiempo de contacto entre

25 1 y 15 segundos.

Las proporciones molares de olefina a aire y de olefina a vapor de agua pueden variar entre aproximadamente 1:1 y 1:75. Proporciones próximas al límite superior originan usualmente pobre selectividad, y proporciones próximas al límite inferior tienden a disminuir la ac

30

327679



tividad del catalizador. Las proporciones molares preferidas de olefina a oxígeno y a vapor de agua están dentro del margen de aproximadamente 1:0,5 a 1:30.

5 Los catalizadores empleados en los ejemplos de este invento fueron preparados disolviendo sales solubles de los respectivos metales en agua o ácido y calentando la mezcla con una dispersión acuosa de sílice hasta que se formó un gel. Después de la gelificación, la mezcla resultante fue calentada a 130°C hasta sequedad. El catalizador fue calentado a aproximadamente 300°C durante 10 4 horas y fue calcinado a 426,5°C en aire durante 24 horas adicionales. En algunos casos, los catalizadores fueron también tratados posteriormente en aire durante 3 horas a 15 649°C.

El reactor empleado para la conversión de monoolefina en diolefina en este ejemplo y en los subsiguientes, era un reactor normalizado con un lecho fijo de catalizador. El volumen de catalizador era de 5 cm³ y el tamaño de grano del catalizador era de 500 a 841 micras. Los gases fueron medidos con rotámetros. El vapor de 20 agua fue inyectado en la forma de agua a través de un dispositivo de jeringa eléctricamente accionado. Los productos de reacción fueron analizados por medio de una cromatografía gaseosa. La columna empleada era de 5 mm, de 25 beta,beta'-oxidipropionitrilo al 25% sobre ladrillo refractario de un tamaño de grano de 250 a 595 micras. Los butenos y el butadieno fueron analizados haciendo pasar los gases efluentes del reactor sobre un agente secado sólido y después dentro de una válvula de toma de muestras de gas que fue abierta periódicamente para análisis 30



cromatográfico gaseoso. Los isopentenos y el isopreno fueron analizados introduciendo el efluente del reactor durante un período fijo de tiempo en un microlavador que contenía 5 cm³ de metilciclohexano, enfriado exteriormente por agua helada. Una parte alícuota de 24 microlitros de esta solución fue inyectada entonces en una columna cromatografía que contenía beta,beta'-oxipropionitrilo. Los gases residuales, dióxido de carbono y monóxido de carbono, fueron analizados por un análisis cromatográfico Fischer normalizado. El presente procedimiento se puede llevar a cabo también en un reactor de lecho fluidificado.

El dieno conjugado y otros productos obtenidos con el procedimiento de este invento pueden ser aislados y purificados por procedimientos conocidos para los técnicos en la materia tales como los procedimientos indicados en la solicitud de patente USA de J.L. Callahan, B. Gertisser y R.K.Grasselli, serial número 201.330, solicitada el 11 de Junio de 1.962.

Los catalizadores utilizados en los ejemplos fueron preparados como sigue:

A) Un catalizador compuesto de 82,5% en peso de Ni_{10,5}Fe BiPMo₁₂O_{57,25} y 17,5% en peso de SiO₂ fue preparado mezclando los siguientes materiales en el orden citado: 116,4 g de una dispersión al 30% en peso de sílice en agua, 6,4 g de H₃PO₄ al 85%; 117,8 g de (HN₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O disuelto en agua; 26,9 g de Bi(NO₃)₃·5H₂O disuelto en 50 cm³ de una solución de HNO₃-H₂O al 25% en volumen; 22,4 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O disuelto en agua y 169,0 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O disuelto en agua.

327670



La mezcla fue calentada sobre una placa caliente con constante agitación hasta que se formó un gel y fue secada después en una estufa de secado con aire a 100°C durante 18 horas. El catalizador fue secado después a 300°C durante 4 1/2 horas y después a 426,5°C durante 23 horas en presencia de aire.

B) Un catalizador compuesto de 82,5% en peso de $Ni_{10,5}FeBi_{0,5}Sb_{0,5}Mo_{12}O_{55}$ y 17,5% en peso de SiO_2 fue preparado mezclando los ingredientes siguientes en el orden citado: 3,4 g de metal antimonio que fue oxidado en aproximadamente 20 ml de HNO_3 concentrado; 116,4 g de una dispersión al 30% en peso de sílice en agua; 117,8 g de $(HN_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ disuelto en agua; 13,4 g de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ disuelto en HNO_3-H_2O al 25%, 22,4 g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ disuelto en agua y 169,0 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ disuelto en agua.

El volumen total de aproximadamente 800 cm^3 fue reducido a 400 cm^3 cuando la mezcla gelificó. La mezcla fue colocada en una estufa de secado con aire a aproximadamente 100°C, fue tratada térmicamente en aire a 299°C durante 4 horas y después a 426,5°C durante 23 horas.

C) Una porción del catalizador B anterior fue tratada térmicamente en presencia de aire durante 3 horas a 649°C.

D) Un catalizador compuesto de 82,5% en peso de $Co_{10,5}FeBiPMo_{12}O_{57,25}$ y 17,5% en peso de SiO_2 fue preparado mezclando los siguientes ingredientes en el orden citado: 116,4 g de una dispersión al 30% en peso de sílice en agua; 6,4 g de una solución acuosa al 85% de H_3PO_4 ;



117,8 g de $(\text{HN}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 26,9 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
22,4 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 169,6 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

El volumen total de aproximadamente 800 cm^3 fue evaporado hasta aproximadamente 400 cm^3 en cuyo punto la mezcla comenzó a gelificar. El gel resultante fue colocado en una estufa a aproximadamente 100°C durante un corto tiempo, después fue tratado térmicamente a 299°C en aire durante 4 horas y después a $426,5^\circ\text{C}$ durante 23 horas.

E) Una porción del catalizador descrito en D) fue también calentada en aire durante 3 horas a 649°C .

F) Un catalizador que tenía la composición 82,5% en peso de $\text{Ni}_8\text{FeBiPMo}_{12}\text{O}_{53,5}$ y 17,5% en peso de SiO_2 fue preparado utilizando los ingredientes apropiados por el procedimiento de A anterior y el catalizador final tratado térmicamente en aire durante 3 horas a 649°C .

G) Un catalizador que tenía la composición 82,5% en peso de $\text{Ni}_6\text{FeBiPMo}_{12}\text{O}_{50,5}$ y 17,5% en peso de SiO_2 fue preparado por el procedimiento citado en F.

H) Un catalizador que tenía la composición 82,5% en peso de $\text{Ni}_{10,5}\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{55,75}$ y 17,5% en peso de SiO_2 , que está fuera del alcance del presente invento, fue preparado por el procedimiento de G anterior.

I) Un catalizador que tenía la composición 82,5% en peso de $\text{Ni}_{10,5}\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{55,75}$ y 17,5% en peso de SiO_2 que está también fuera del alcance del presente invento, fue preparado por el procedimiento bosquejado en A.

J) Un catalizador que tenía la composición de 82,5% en peso de $\text{Ni}_{5,25}\text{Co}_{5,25}\text{Fe BiP Mo}_{12}\text{O}_{57,25}$ y 17,5%



en peso de SiO_2 , fue preparado por el procedimiento citado en F.

5 K) Un catalizador que tenía la composición de 82,5% en peso de $\text{Ni}_{10,5} \text{Co BiP Mo}_{12} \text{O}_{57,25}$ y 17,5% en peso de SiO_2 , que está fuera del alcance del presente invento, fue preparado por el procedimiento de F.

10 L) Un catalizador que tenía la composición de 82,5% en peso de $\text{Ni}_{10,5} \text{FeBi}_{0,5} \text{Sb}_{0,5} \text{P Mo}_{12} \text{O}_{57,5}$ y 17,5% en peso de SiO_2 preparado de acuerdo con el procedimiento de B, fue además tratado térmicamente a 649°C durante 3 horas.

15 M) Un catalizador que tenía la composición de 82,5% en peso de $\text{Ni}_{10,5} \text{FeSbMo}_{12} \text{O}_{55,25}$ y 17,5% en peso de SiO_2 que está fuera del alcance del presente invento, fue preparado por el procedimiento de L.

N) Un catalizador que tenía la composición de 82,5% en peso de $\text{Ni}_{10,5} \text{FeBiPW}_{12} \text{O}_{57,25}$ y 17,5% en peso de SiO_2 , fue preparado por el procedimiento de A.

20 O) Un catalizador que tenía la composición de 82,5% en peso de $\text{Ni}_{10,5} \text{UBiPMo}_{12} \text{O}_{58,75}$ y 17,5% en peso de SiO_2 , que está fuera del alcance del presente invento, fue preparado por el procedimiento de F.

25 P) Un catalizador que tenía la composición de 82,5% en peso de $\text{Ni}_{10,5} \text{SnBiPMo}_{12} \text{O}_{57,75}$ y 17,5% en peso de SiO_2 que no está dentro del alcance del presente invento, fue preparado por el procedimiento de F.

30 Q) Un catalizador que tenía la composición de 82,5% en peso de $\text{Ni}_{10,5} \text{MnBiPMo}_{12} \text{O}_{57,25}$ y 17,5% en peso de SiO_2 que está fuera del alcance del presente invento, fue preparado por el procedimiento de A.



R) Un catalizador que tenía la composición de 82,5% en peso de $Ni_{10,5}VBiPMo_{12}O_{58,25}$ y 17,5% en peso de SiO_2 que está fuera del alcance del presente invento, fue preparado por el procedimiento A.

5 S) Un catalizador que tenía la composición 82,5% en peso de $Ni_{10,5}SnBiPMo_{12}O_{57,75}$ y 17,5% en peso de SiO_2 que está fuera del alcance del presente invento, fue preparado por el procedimiento A.

10 T) Un catalizador que tenía la composición de 50% en peso de $Bi_9PMo_{12}O_{48}$ y 50% en peso de SiO_2 , que está fuera del alcance de este invento, fue preparado por el procedimiento citado en el ejemplo 1 de la patente USA 2.904.580.

15 U) Un catalizador compuesto de los óxidos de bismuto, hierro y molibdeno fue preparado por el procedimiento citado en el ejemplo 7 de la patente USA 3.110.746.

V) Una porción del catalizador A fue tratada térmicamente a 576°C durante 3 horas.

20 W) Una porción de catalizador A fue tratada térmicamente a 649°C durante 3 horas.

X) Un catalizador que tenía la composición de 82,5% en peso de $Fe_{11,5}BiPMo_{12}O_{57,25}$ y 17,5% en peso de SiO_2 que está fuera del alcance del presente invento, fue preparado por el procedimiento de F.

25 Y) Un catalizador que tenía la composición de 82,5% en peso de $Ni_{5,75}Fe_{5,75}BiPMo_{12}O_{57,25}$ y 17,5% en peso de SiO_2 , fue preparado por el procedimiento F.

30 Z) Un catalizador que tenía la composición de 82,5% en peso de $Ni_{3,5}Co_{3,5}Fe_{3,5}BiPMo_{12}O_{57,25}$ y 17,5% en peso de SiO_2 , fue preparado por el procedimiento F.



EJEMPLO I

La actividad de los precedentes catalizadores en la deshidrogenación oxidante de buteno-1 a butadieno-1,3 está mostrada en la tabla I. Las condiciones de reacción son las mostradas y la alimentación estaba compuesta de buteno-1, aire y agua (vapor de agua) en la proporción molar de 1:20:21,4 respectivamente. El tamaño de partículas del catalizador estaba entre 500 y 841 micras y el volumen de catalizador era de 5 cm³. El reactor era un reactor de acero inoxidable con una capacidad de aproximadamente 8 cm³.

EJEMPLO II

Se siguió el procedimiento del ejemplo I y se variaron las proporciones molares de buteno-1 a aire a agua. El tiempo de contacto fue de 2,3 segundos y los resultados de estos experimentos están mostrados en la tabla II.

EJEMPLO III

Se repitió el procedimiento del ejemplo I utilizando catalizadores que habían sido tratados térmicamente a 426,5°C y a 649°C. Se puede observar de los resultados indicados en la tabla III que los catalizadores más eficaces bajo las condiciones empleadas son aquellos que fueron tratados térmicamente a una temperatura por encima de 426,5°C.

EJEMPLO IV

Se repitió el procedimiento del ejemplo I ex-

32767

-4



ceptó que se utilizó buteno-2 compuesto de 82% de trans-buteno-2 y 18% de cis-buteno-2 en lugar de buteno-1, en la alimentación. Los resultados están dados en la tabla IV.

5

EJEMPLO V

Se repitió el ejemplo del procedimiento I excepto en que se utilizaron los isopentenos mostrados en la Tabla V en lugar de buteno-1 en la alimentación y la proporción molar de isopenteno a aire a agua era 1:20:20, respectivamente.

10

TABLA I

<u>Catalizador</u>	<u>Tiempo de contacto (segundos)</u>	<u>Temperatura de reacción °C</u>	<u>% de conversión en butadieno</u>	<u>% de selectividad en butadieno</u>
A	2.3	300	44.8	87
A	2.4	271	58.7	97
A	2.5	243	48.2	94
V	2.4	271	49.0	93
W	2.3	300	79.9	97
F	2.3	300	31.7	97
G	2.3	300	31.4	96
H	2.3	300	2.2	100
I	2.3	300	4.7	57.4
J	2.3	300	70.0	99
K	2.3	300	2.1	100
D	2.1	347	1.7	2
D	2.3	300	4.0	14
E	2.3	300	50.0	98
L	2.3	300	34.7	92
B	2.3	300	81.9	92



327879



327879

TABLA I (Continuación)

<u>Catalizador</u>	<u>Tiempo de contacto (segundos)</u>	<u>Temperatura de reacción °C</u>	<u>% de conversión en butadieno</u>	<u>% de selectividad en butadieno</u>
M	2.3	300	1.9	27
N	2.1	347	16.7	69
O	2.3	300	5.2	91.4
P	2.3	300	3.3	27.5
Q	2.3	300	4.7	39
R	2.3	300	4.7	28.2
S	2.3	300	2.3	9.6
T	2.3	300	5.8	83
U	2.3	300	28.2	56

7379



308343

TABLA II

Catalizador	Temperatura de reacción °C	buteno-1/aire/ H ₂ O	Tiempo de contacto (seg.)	% de conversión en butadieno	% de selectividad en butadieno
A	300	1/10/10.9	4.6	17.9	70
A	271	1/20/21.4	2.4	58.7	97
A	271	1/20/0/20 N ₂	2.4	69.5	98
A	271	1/10/31.2	2.4	55.6	94
A	243	1/20/21.4	2.5	48.2	94
W	300	1/20/21.4	2.3	79.9	97
W	300	1/10/16.7	2.8	78.8	99
W	271	1/20/59.6	2.4	65.1	98

TABLA III

<u>Catalizador</u>	<u>Temperatura de reacción °C</u>	<u>% de conversión en butadieno</u>	<u>% de selectividad en butadieno</u>
X	300	5.0	100
Y	300	83.1	98
A	300	44.8	87
W	300	79.9	97
I	300	4.7	57
H	300	2.2	100
Z	300	77.4	98



300 300 300 300 300 300 300

327078



2021.12.10

TABLA IV

Catalizador	Tiempo de contacto (segundos)	Temperatura de reacción °C	% de conversión en butadieno	% de selectividad en butadieno
A	2.3	300	61.8	93
W	2.1	347	62.0	81
C	2.3	300	43.0	92
E	2.1	347	29.4	97

TABLA V

<u>Catalizador</u>	<u>Olefina en alimenta- ción</u>	<u>Tiempo de con- tacto (seg.)</u>	<u>Temperatura de reacción, °C</u>	<u>% de conversión en isopreno</u>	<u>% de selectivi- dad en isopreno</u>
A	2-metil-buteno-2	2.3	300	2.2	39
A	2-metil-buteno-1	2.3	300	3.8	28
A	3-metil-buteno-1	2.3	300	6.0	63
A	3-metil-buteno-1	2.1	350	21.9	39
W	2-metil-buteno-1	2.3	300	2.3	79
W	3-metil-buteno-1	2.1	350	17.6	43
B	3-metil-buteno-1	2.3	300	21.4	64
B	3-metil-buteno-1	2.2	325	28.9	73
B	3-metil-buteno-1	2.1	350	31.8	40
C	3-metil-buteno-1	2.1	350	10.5	30

307379

14



307379

32727



La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 10 de Junio de 1.965, bajo el número 463.036, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

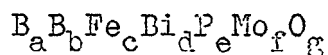
N O T A

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 siguientes:

10

1.- Un procedimiento para la conversión de una monoolefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono en un dieno conjugado que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, caracterizado por poner en contacto dicha mono-olefina con oxígeno molecular sobre un catalizador que tiene la composición

15



en la cual A es un metal de transición del grupo VIII de la Tabla periódica de Mendelejef, B es por lo menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en antimonio, estaño, cobre y arsénico; a es un número de 0,1 a 12, b es un número de 0 a 12, c es un número de 0,1 a 12, d es un número de 0,1 a 12, e es un número de 0 a 12, f es

20

3 7379



un número de 6 a 12, y g es un número determinado por las necesidades de valencia de A, B, Fe, Bi, P y Mo, y en la cual el molibdeno puede ser reemplazado parcial o completamente por tungsteno, a una temperatura desde aproximadamente 200°C. hasta aproximadamente 400°C. a una presión desde aproximadamente 1 hasta 3 atmósferas.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las proporciones molares de mono-olefina a oxígeno molecular son, desde 1:0,5 hasta 1:30.

3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el oxígeno molecular está en forma de aire y se incluye vapor de agua.

4.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el tiempo de contacto está dentro del intervalo de 0,1 a 50 segundos.

5.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que A es níquel.

6.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que A es cobalto.

7.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que A es una combinación de níquel y cobalto.

8.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que B es antimonio.

327379



9.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mono-olefina es buteno-1 y el dieno conjugado es butadieno-1,3.

5 10.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 8, caracterizado por el hecho de que la mono-olefina es buteno-2, y el dieno conjugado es butadieno-1,3.

10 11.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 8, caracterizado por el hecho de que la mono-olefina es una mezcla de buteno-1 y buteno-2 y el dieno conjugado es butadieno-1,3.

15 12.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 8, caracterizado por el hecho de que la mono-olefina es 3-metil-buteno-1 y el dieno conjugado es isopreno.

20 13.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 8, caracterizado por el hecho de que la mono-olefina es 2-metil-buteno-2 y el dieno conjugado es isopreno.

25 14.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 8, caracterizado por el hecho de que la mono-olefina es 2-metil-buteno-1 y el dieno conjugado es isopreno.

30 15.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que los elementos representados por A, B, Fe, Bi, P y Mo están en sus estados de oxidación más altos o cerca de ellos.

327870

24 JUL 1950



16.- Un procedimiento para la conversión de una monoolefina en un dieno conjugado.

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

5

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

Madrid,

24 JUL 1950

P. A.

Ministerio de Educación y Ciencia
[Handwritten signature]

[Handwritten mark]