

15522
EX-I



332403

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad italiana, con domicilio en Foro
Bonaparte 31, Milán, Italia, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS
CARBONILICOS Y CARBOXILICOS SATURADOS"

=====

Inventores: Adriano del Vesco y Vahan Gurdjan

Prioridad: Solicitud de patente en Italia nº
22094/65 (P.V. 9734), de fecha 4-
octubre 1965.



352403

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de compuestos oxigenados a partir de hidrocarburos ligeros por medio de oxidación, y más particularmente se refiere a un nuevo procedimiento de oxidación de olefinas a compuestos carbonílicos saturados (como por ejemplo acetaldehído, acetona y semejantes) y a ácidos carboxílicos (como el ácido acético) con la formación simultánea de alcoholes (como el etanol). - - - - -

5. La oxidación de olefinas es bien conocida; los productos de oxidación de las olefinas son ácidos, cetonas, aldehídos, compuestos oxigenados no saturados, óxidos de carbono y otros productos. - - - - -

10. También son conocidos los procedimientos de oxidación de olefinas realizados en una fase líquida, como por ejemplo llevados a cabo oxidando las olefinas con oxígeno en presencia de un catalizador constituido por compuestos del grupo Pt asociados a un sistema Redox. - - - - -

15. En todos estos procedimientos se encuentran, sin embargo, algunos inconvenientes considerables relacionados, por ejemplo, con el problema de la corrosión (a fin de evitar la cual, es necesario recurrir a materiales costosos en la construcción del equipo), con la necesidad de un cuidadoso

20.



control del pH y con el alto costo de los catalizadores. Todos estos inconvenientes influyen de modo negativo la conveniencia económica de dichos procedimientos. - - - - -

5. Así, un propósito de esta invención es el de proveer un procedimiento para la oxidación de olefinas en una fase líquida, que esté exento de los inconvenientes de los procedimientos conocidos hasta ahora. - - - - -

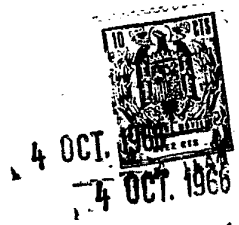
10. Otro propósito de la presente invención es el de proveer un procedimiento simple, eficiente y económicamente conveniente para la oxidación de olefinas a compuestos carboxílicos y carbonílicos saturados, que mantenga la misma longitud de cadena de átomos de carbono que la olefina de que se parte. - - - - -

15. Otro propósito, además, de esta invención es el de emplear catalizadores particularmente activos que también sean económicamente convenientes, de fácil preparación y de alta selectividad. - - - - -

20. Todos estos propósitos y algunos otros más quedarán más claramente evidenciados con la descripción de esta invención. - - - - -

Operando según la invención, se lograrán considerables ventajas: - - - - -

25. Una es la de obtener una notable reducción de corrosión, lo que permite el uso de materiales convencionales para el equipo, con lo que se elimina la necesidad de materiales particularmente costosos. - - - - -



Otra ventaja del procedimiento según esta invención consiste en el uso de catalizadores particularmente selectivos que, variando la relación molar entre sus componentes, permitan el control a voluntad de la oxidación, con lo que se obtienen compuestos predominantemente carboxílicos o compuestos predominantemente carbonílicos o mezclas de ambos. - - - - -

Aún otra ventaja del procedimiento según esta invención es la de obtener, además de los productos de oxidación de las olefinas de que se parte, cantidades de alcohol que tienen la misma longitud de cadena que la de la olefina de que se parte (un alcohol que puede ser empleado como tal o bien reciclado para ulterior oxidación), sin que resulten necesarios recursos tecnológicos particulares o equipo especial. - - - - -

Otra ventaja más que afecta favorablemente la baratura del procedimiento es la de utilizar catalizadores de costo relativamente bajo y de amplia disponibilidad comercial. -

Todavía otra ventaja del procedimiento según esta invención consiste en la facilidad de control de la temperatura que, favoreciendo la selectividad de los catalizadores, conduce a una elevada pureza de los productos. - - - - -

Una ventaja final del procedimiento según esta invención es la de proporcionar productos de oxidación que mantendrán el mismo número de átomos de carbono que el que tenían las olefinas de que se parte, sin la aparición, no obs



o más moléculas de dos o más ácidos diferentes por eliminación de moléculas de agua (heterodiácidos, heterotriácidos, heterotetrácidos); más particularmente, puede considerarse que se han formado por la unión de un número definido de moléculas anhídras ácidas (generalmente definidas como elementos coordinados) con moléculas de un segundo ácido que substituye el átomo central (generalmente definido como elemento coordinador) de dicho complejo polianiónico. - - - - -

5.

Los heteropoliácidos catalíticamente activos son, según esta invención, aquellos heteropoliácidos que tienen como elemento coordinador un anhídrido como el fosfórico, silícico, crómico, titánico, mangánico, arsénico, estánnico, bórico, selénico, telurico y semejantes, y como elemento coordinado anhídridos de uno o más metales anfotéricos elegidos entre vanadio, tungsteno y molibdeno. - - - - -

15.

Los heteropoliácidos cuyo empleo, según esta invención, demuestra ser ventajoso están comprendidos en el grupo constituido por: ácidos fosfomolibdicos, silicomolibdicos, fosfotúngsticos, silicotúngsticos, fosfomolibdotúngsticos, silicomolibdotúngsticos, fosfovanadiomolibdicos, fosfovanadiotúngsticos, vanadiomolibdicos, manganomolibdicos, arsenomolibdicos, cromomolibdicos, y semejantes y sus sales, principalmente las de cobre, bismuto, níquel, hierro, cobalto, manganeso, cadmio, zinc, usados ya sea solos ya sea en mezcla de unos con otros. - - - - -

20.

25.

Según esta invención, se recurre preferentemente al empleo de heteropoliácidos elegidos de entre el siguiente gru-



po que presenta ventajas particulares: ácidos fosfomolibdicos, fosfotúngsticos, fosfomolibdotúngsticos, fosfovanadiomolibdicos y fosfovanadiotúngsticos o sus sales. - - - - -

5. La preparación de los heteropoliácidos se realiza de acuerdo con métodos convencionales: así, del mismo modo, por simple salificación, se obtienen sus sales. - - - - -

10. Según esta invención, se ha encontrado que es ventajoso añadir al catalizador trazas de Mo metálico cuya presencia dentro de la masa catalítica aumenta su actividad por cuanto desempeña una función activadora. - - - - -

15. Los catalizadores, según esta invención, se usan convenientemente disueltos o suspendidos en un solvente adecuado como por ejemplo agua o solvente que contenga agua. La concentración del catalizador en el medio acuoso en que se halla disuelto o en el que está presente como suspensión, está comprendida entre el 5% y 60% en peso y preferentemente entre 20% y 40% en peso. - - - - -

20. Con el uso de los catalizadores según esta invención se ha encontrado que la reacción de oxidación de las olefinas es controlable en tanto en cuanto puede ser detenida en cualquier grado de oxidación de la olefina que se desee. Así, la oxidación de etileno, por ejemplo, puede detenerse en el estado de acetaldehído o puede proseguirse hasta el ácido acético, solamente con variar la relación entre los componentes del catalizador. - - - - -

25. Además de los productos de oxidación, se produce simul-



táneamente también la formación de alcohol (particularmente etanol), que se emplea como tal o bien es reciclado para ulterior oxidación en aldehído o en ácido. - - - - -

5. En realidad, se ha encontrado que una alta proporción en peso de óxido de vanadio, tungsteno y/o molibdeno con respecto a los demás componentes del catalizador, junto con un aumento de temperatura y del tiempo de contacto del etileno en el seno de la fase líquida que contiene el catalizador, fomenta la oxidación del etileno en ácido acético. - -

10. Inversamente, con un catalizador de composición adecuada es posible obtener predominantemente acetaldehído o mezclas de acetaldehído y ácido acético en las relaciones de peso deseadas. - - - - -

15. La relación molar entre H_3PO_4 y el compuesto oxigenado con el cual se halla asociado, compuesto que es escogido de entre MoO_3 , V_2O_5 y W_2O_3 , está comprendida entre 0.05 y 4, y preferentemente entre 0.1 y 2.8. - - - - -

20. La concentración del catalizador en el medio acuoso debe permanecer constante y, así, es necesario, al trabajar en operación continua, reintegrar o restaurar el agua en la medida en que es extraída por la corriente de gas en el reactor. - - - - -

25. El procedimiento según esta invención puede realizarse ya sea por operación continua ya sea por operación intermitente. El oxígeno necesario para la oxidación de las olefinas de partida puede alimentarse en estado gaseoso, ya sea



5. puro o en mezclas de gases que lo contengan; en alternativa, la reacción puede realizarse también en ausencia de oxígeno gaseoso, ya que el oxígeno necesario para la reacción viene suministrado por el catalizador, el cual queda así reducido y debe, por consiguiente, ser sacado, reoxidado por separado y luego reciclado. - - - - -

10. La presencia de agua es indispensable para el adecuado progreso de la reacción, además de ser necesaria para mantener una temperatura uniforme y para disipar el calor de reacción. - - - - -

La relación molar entre el oxígeno suministrado en forma de gas y la olefina se mantiene entre 0.05 y 1, y preferentemente entre 0.1 y 0.5. - - - - -

15. La temperatura de reacción puede variar dentro de límites muy amplios, dependiendo del catalizador empleado, de la composición de los reactivos y de las otras condiciones de la reacción. Realmente se halla comprendida entre 150°C y 350°C y preferentemente entre 200°C y 300°C. - - - - -

20. La presión a la que tiene lugar la reacción no es crítica y puede igualmente variar dentro de amplios límites; la gama de presiones de operación comprende en realidad de 5 a 400 atm abs, aunque los límites preferidos van de 20 atm a 170 atm abs. - - - - -

25. El tiempo necesario para la reacción de oxidación de la olefina puede también variar dentro de amplios límites; no obstante se ha demostrado que es particularmente convenien

4 OCT



te mantener la olefina en contacto con la masa catalítica durante un tiempo de contacto comprendido entre unas 0.2 horas y 3 horas, pero preferentemente alrededor de 2 horas.

5. El tiempo de contacto entre la olefina y el catalizador está obviamente relacionado con las distintas condiciones de operación, dependiendo de qué productos finales se desea obtener, es decir, dependiendo del mayor o menor grado de oxidación de los productos de que se parte. - - - - -

10. Según una realización de esta invención, el procedimiento antes descrito puede realizarse del modo siguiente: Dentro de un autoclave que contiene una solución acuosa de un catalizador que consta de uno o más compuestos, en particular óxidos y ácidos de metales como vanadio, tungsteno y molibdeno, asociados a ácidos u oxácidos como por ejemplo ácido fosfórico, se introduce etileno hasta que se ha producido una presión adecuada en el autoclave; el contacto del etileno con la masa catalítica se logra por los medios de mezcla convencionales corrientes de gases con líquidos. El oxígeno necesario para la oxidación del etileno es suministrado por el sistema catalítico mediante reducción del mismo; la temperatura de reacción será de entre 150°C y 350°C, aunque preferentemente se hallará entre 200°C y 300°C, mientras que la presión de reacción estará comprendida entre 5 atm abs y 400 atm abs pero preferentemente estará entre 20 atm abs y 170 atm abs, con un tiempo de contacto de la olefina con la solución catalítica de entre 0.2 horas y 3 horas. - - - - -

Operando de esta forma se obtiene acetaldehído con un buen rendimiento con respecto al etileno utilizado, el cual



es convertido en un alto porcentaje. - - - - -

Además de acetaldehído, también se obtienen cantidades de alcohol etílico, que se separa y se utiliza como tal o bien es reciclado para ulterior oxidación a acetaldehído o

5. a ácido acético. - - - - -

Las olefinas empleadas como producto de partida pueden ser etileno, propileno, butenos, olefinas superiores, dependiendo de qué productos oxigenados se desea obtener. - - -

10. Para todos estos productos de partida no se requiere una gran pureza, sino que pueden contener porcentajes varios de otros gases como hidrocarburos saturados, como por ejemplo etano, propano, óxidos de carbono, nitrógeno y otros gases, ninguno de los cuales tendrá efecto perjudicial ni sobre el curso de la reacción ni sobre el catalizador. La presencia de un disolvente inerte, como por ejemplo el nitrógeno, puede ser útil aunque no sea indispensable. - - - - -

20. Cuando se opera de forma continua, los tiempos de contacto y los otros parámetros específicos tendrán que ser adaptados a este modo de operación dentro de los límites permitidos por los sistemas corrientes de adaptación de una reacción realizada según una operación intermitente a una operación continua. - - - - -

25. Se dan los siguientes ejemplos a fin de ilustrar más claramente las características de la invención, sin limitar por ello el alcance protector de la misma. - - - - -



Ejemplo 1

13.1 g de MoO_3 añadidos a 0.4 g de Mo metálico se trataron al calor con 29.3 g de H_3PO_4 al 85%. - - - - -

5. El conjunto fue luego evaporado hasta casi secarlo, y luego fue tratado con 10 cc de H_2O . Esta operación se repitió hasta obtener una pasta suficientemente fluida y homogénea. Después de enfriada, se añadió el agua suficiente hasta obtener un volumen total de 100 cc con lo que se logró un contenido de sustancias activas de 38 g/100 cc de solución. - - - - -

10. La relación molar $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{MoO}_3$ como se habrá observado era 2.8. - - - - -

15. La solución así obtenida se introdujo luego en un autoclave basculante. El aire contenido en el autoclave fue luego extraído mediante repetidos lavados con nitrógeno-vacío. A continuación se introdujeron, en el autoclave bajo vacío, etileno y O_2 gaseoso con una presión parcial, medida a 25°C , de respectivamente 13 atm abs y 3.0 atm abs; la mezcla de reacción fue luego calentada sumergiendo el autoclave en un baño termostático a 225°C durante 30 minutos. - - - - -

20. La presión correspondiente a estas condiciones de reacción se elevó a 51 atm abs. - - - - -

25. La conversión de etileno fue igual a 22% y los productos obtenidos fueron: acetaldehído, ácido acético y alcohol etílico con los respectivos rendimientos de 7.0%, 4.0% y 5.0% con respecto al etileno empleado. - - - - -



Ejemplos 2, 3, 4.

Utilizando el mismo equipo y siguiendo las mismas formas de operación que las descritas en el ejemplo 1, se realizaron los ejemplos 2, 3 y 4. - - - - -

5. Las condiciones y datos quedan registrados en la tabla siguiente, en la que puede verse cómo varían los rendimientos de los distintos productos en relación con la composición del catalizador. - - - - -

TABLA DE DATOS DE PROCESO

Ejemplo	Catalizador		Presión de reactivos a 25°C, en atm abs		Condiciones de reacción			% etileno convertido	% rendimientos respecto al etileno usado		
	H ₃ PO ₄ + MoO ₃ + Mo g/100 cc de solución	H ₃ PO ₄ : MoO ₃ en moles	C ₂ H ₄	O ₂	Temp. °C	Pres. atm abs	Tiempo minutos		acetaldéhidido	ácido acético	alcohol etílico
2	38	2.8	18	-	225	47	30	20	8.0	3.7	7.7
3	38	1.5	18	-	225	47	30	29	6	8	14.2
4	38	0.1	18	-	225	47	30	36	0.5	9.9	25.2

Ejemplo 5

13.1 g de MoO₃, a los que se añadieron 0.4 g de Mo metálico se trataron al calor con 29.3 g de H₃PO₄ al 85%. - -

10. El conjunto fué luego evaporado hasta casi secarlo y luego tratado con 10 cc de agua. Esta operación se repitió varias veces hasta obtener una pasta suficientemente fluida



y homogénea. Después de enfriado, se añadió el agua suficiente hasta obtener un volumen total de 100 cc con lo que se alcanzó un contenido en sustancias activas de 38 g/100 cc de solución. - - - - -

5. La relación molar H_3PO_4 : MoO_3 como puede verse era 2.8.

La solución así obtenida se introdujo luego en un autoclave basculante. El aire contenido en el autoclave fue luego extraído mediante repetidos lavados con nitrógeno-vacío.-

10. A continuación se introdujo etileno, en el autoclave, bajo vacío, en ausencia de O_2 gaseoso, a una presión, medida a 25°C, de 18 atm abs; la mezcla de reacción fue luego calentada sumergiendo el autoclave en un baño termostático a 225°C durante 30 minutos. La presión correspondiente a estas condiciones de reacción era de 50 atm abs. - - - - -

15. La conversión del etileno fue 21% y los productos obtenidos fueron: acetaldehído, ácido acético y alcohol etílico con los rendimientos respectivos de 7.0%, 3.6% y 10% con respecto al etileno utilizado. - - - - -

Ejemplo 6

20. Operando de modo semejante al del ejemplo 1, se preparó una solución catalítica que tenía un contenido en sustancias activas de 25 g/100 cc de solución. - - - - -

La relación molar H_3PO_4 / MoO_3 era 2.8. - - - - -

Esta solución fue luego introducida en un autoclave bas-



culante. Luego el aire contenido en el autoclave fue extraído por repetidos lavados con nitrógeno-vacío. A continuación se introdujeron en el autoclave, bajo vacío, etileno y O₂ gaseoso a presiones parciales medidas a 25°C, de, respectivamente, 9 atm abs y 12 atm abs; la mezcla de reacción fue luego calentada sumergiendo el autoclave en un baño termostático a 190°C durante 90 minutos. La presión correspondiente a estas condiciones de reacción ascendió a 33 atm abs. - - - - -

10. La conversión de etileno fue igual a 8%; los productos que así se obtuvieron fueron, acetaldehído, ácido acético y alcohol etílico, con los rendimientos de, respectivamente, 3.0%, 4.2% y 3.0% con respecto al etileno utilizado. - - - - -

Ejemplo 7

15. Operando de modo semejante al del ejemplo 1, se preparó una solución catalítica acuosa que tenía un contenido de sustancias activas de 38 g/100 cc de solución. - - - - -

La relación molar H₃PO₄ : MoO₃ era 0.5. - - - - -

20. La solución así obtenida fue luego introducida en un autoclave basculante. El aire contenido en el autoclave fue luego extraído por repetidos lavados con nitrógeno-vacío. A continuación se introdujeron bajo vacío en el autoclave etileno y O₂ gaseoso hasta alcanzar las presiones parciales medidas a 25°C de 15 atm abs y 3.0 atm abs, respectivamente; la mezcla de reacción fue luego calentada sumergiendo el autoclave durante 30 minutos en un baño termostá-

25.



tico a 270°C. La presión correspondiente a estas condiciones de reacción se elevó a 80 atm abs. - - - - -

5. La conversión del etileno resultó ser 37%; los productos así obtenidos fueron: acetaldehído, ácido acético y alcohol etílico, con los rendimientos de, respectivamente, 0.6%, 14.4% y 15.0% con respecto al etileno utilizado. - -

Ejemplo 8

10. Operando como en el ejemplo 1, se preparó una solución catalítica acuosa que tenía un contenido en sustancias activas de 38 g/100 cc de solución. - - - - -

La relación molar H_3PO_4 : MoO_3 era 0.1. - - - - -

La solución así obtenida se introdujo en un autoclave basculante. - - - - -

15. El aire contenido en el autoclave fue luego extraído mediante repetidos lavados con nitrógeno-vacío. A continuación se introdujo etileno en el autoclave, bajo vacío, hasta alcanzar la presión, medida a 25°C, de 20 atm abs; la mezcla de reacción fue luego calentada sumergiendo el autoclave durante 15 minutos en un baño termostático a 300°C.

20. La presión correspondiente a dichas condiciones de reacción se elevaba a 110 atm abs. - - - - -

25. La conversión del etileno fue del 55% y los productos así obtenidos fueron: acetaldehído, ácido acético y alcohol etílico con los rendimientos respectivos de 1.0%, 20.0% y 33.0% con respecto al etileno utilizado. - - - - -



Ejemplo 9

Operando como en el ejemplo 1, se preparó una solución acuosa de H_3PO_4 y V_2O_5 de modo tal que se obtuvo un contenido en sustancias activas de 38 g por 100 cc de solución. La relación molar $H_3PO_4 : V_2O_5$ era 0.1. - - - - -

5. La solución así obtenida fué luego introducida en un autoclave basculante. El aire contenido en el autoclave fué luego extraído mediante repetidos lavados con nitrógeno vacío. A continuación se introdujo etileno en el autoclave bajo vacío hasta alcanzar una presión, medida a 25°C, de 18 atm abs; la mezcla de reacción fue luego calentada sumergiendo el autoclave en un baño termostático a 225°C durante 30 minutos; la presión correspondiente a estas condiciones de reacción fue de 51 atm. abs. - - - - -
- 10.

15. La conversión del etileno resultó ser del 40%, y los productos así obtenidos fueron: acetaldehído, ácido acético, y alcohol etílico, con los rendimientos respectivos de 0,6%; 12.2% y 26.4%, con respecto al etileno empleado. - - - - -

Ejemplo 10

20. Operando como en el ejemplo 1, se preparó una solución acuosa de H_3PO_4 y WO_3 de forma que tuviera un contenido en sustancias activas de 38 g/100 cc. de solución. La relación molar $H_3PO_4 : WO_3$ era 2.8. - - - - -

25. La solución así obtenida se introdujo en un autoclave basculante; el aire contenido en el autoclave fué luego ex-



traído mediante repetidos lavados con nitrógeno-vacío. A continuación se introdujeron etileno y O₂ gaseoso, en el autoclave bajo vacío, a presiones parciales, medidas a 25°C, de respectivamente 15 atm abs y 3.0 atm abs. La mezcla de reacción fué luego calentada sumergiendo el autoclave en un baño termostático a 230°C durante 30 minutos. La presión correspondiente a estas condiciones de reacción fué de 52 atm. abs. - - - - -

La conversión del etileno fué del 29% y los productos así obtenidos fueron: acetaldehído, ácido, acético y alcohol etílico, con los rendimientos respectivos de 6.0%, 7.0% y 7.0% con respecto al etileno utilizado. - - - - -

Ejemplo 11

Un catalizador preparado como en el ejemplo 1, y que tenía la misma composición que el catalizador de aquel ejemplo, se disolvió en agua de tal forma que la solución contenía 38 g de substancia catalítica por 100 cc. de volumen. - -

Operando con el mismo aparato y siguiendo las mismas formas de operación que las del ejemplo 1, se alimentó el autoclave con propileno hasta alcanzar una presión de 10 atm. abs, medidas a 25°C. La temperatura de reacción fue 250°C y la presión correspondiente se elevó a 45 atm. abs mientras que el tiempo de reacción fue de 30 minutos. - - - - -

Los productos así obtenidos fueron: acetona, con un rendimiento del 29% con respecto al propileno empleado; alcohol isopropílico con un rendimiento de 8% y ácidos con un



rendimiento del 3%. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

5. REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar compuestos carbonílicos y carboxílicos saturados, tales como, por una parte, aldehídos o cetonas y, por otra parte, ácidos carboxílicos saturados, en particular acetaldehído, acetona, ácido acético

10. y alcoholes, del mismo número de átomos de carbono que el producto de partida, mediante oxidación catalítica directa de olefinas, en una fase líquida, caracterizado porque la reacción entre la olefina y el oxígeno se realiza en el seno de un medio acuoso que contiene en solución o en suspensión un sistema catalítico basado en óxidos o ácidos de un

15. metal elegido entre el grupo constituido por molibdeno, tungsteno y vanadio, asociados a cantidades variables de compuestos elegidos de entre óxidos o ácidos de por lo menos un elemento escogido entre boro, aluminio, silicio, ti

20. tanio, germanio, circonio, estaño, cerio, fósforo, arsénico, antimonio, bismuto, azufre, cromo, selenio, telurio, manganeso, hierro, cobalto y níquel, a una temperatura comprendida entre 150°C y 370°C y a una presión comprendida entre 5 y 400 atm abs. - - - - -

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-



rizado porque la reacción entre la olefina y el oxígeno tiene lugar en el seno de un medio acuoso que contiene en solución o en suspensión un sistema catalítico basado en un compuesto elegido entre el grupo constituido por anhídrido molibídico, anhídrido vanádico, anhídrido tungstíco, asociado a cantidades variables de compuestos escogidos entre ácidos y óxidos de fósforo. - - - - -

5.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la relación molar $H_3PO_4 : MoO_3$ está comprendida entre 0.05 y 4, y preferentemente entre 0.1 y 2.8.-

10.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la relación molar $H_3PO_4 : V_2O_5$ está comprendida entre 0.05 y 4, y preferentemente entre 0.1 y 2.8.-

15.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la relación molar $H_3PO_4 : W_2O_3$ está comprendida entre 0.05 y 4, y preferentemente entre 0.1 y 2.8.-

20.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos catalizadores están constituidos por heteropoliácidos escogidos entre el grupo constituido por los ácidos fosfomolibdicos, silicomolibdicos, fosfotungsticos, silicotungsticos, fosfomolibdotungsticos, silicomolibdotungsticos, fosfovanadiolibdicos, fosfovanadiotungsticos, cromolibdicos, vanadiolibdicos, manganolibdicos, arsenolibdicos y semejantes. - - - - -

25.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque dichos catalizadores están constituidos de



heteropoliácidos elegidos entre el grupo constituido por:
ácidos fosfomolibdicos, fosfomolibdotungsticos, fosfovanadio-
molibdicos, fosfotungsticos, fosfovanadiotungsticos, separa-
damente o en mezcla entre sí. - - - - -

5. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones anterior-
res, caracterizado porque dichos catalizadores están constituí-
dos por heteropolisales de un metal elegido entre el grupo
constituido por: cobre, bismuto, hierro, níquel, cobalto, man-
ganeso, cadmio, zinc, por heteropoliácidos como ácidos fos-
fomolibdicos, silicomolibdicos, fosfovanadiomolibdicos, fosfo-
vanadiotungsticos, cromolibdicos, vanadiomolibdicos, manga-
nomolibdicos, arsenomolibdicos, separadamente o en mezcla en-
tre sí. - - - - -

15. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones anterior-
res, caracterizado porque dichos catalizadores están constituí-
dos por heteropolisales de un metal escogido entre el grupo
constituido por: cobre, bismuto, hierro, níquel, cobalto, man-
ganeso, cadmio, zinc, con heteropoliácidos elegidos entre el
grupo constituido por: ácidos fosfomolibdicos, fosfomolibdo-
tungsticos, fosfovanadiomolibdicos, fosfotungsticos, fosfova-
nadiotungsticos, separadamente o en mezcla entre sí. - - -

20. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones anterior-
res, caracterizado porque dichos catalizadores contienen mo-
libdeno metálico en trazas. - - - - -

25. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones anterior-
res, caracterizado porque dichos catalizadores contienen mo-
libdeno metálico en cantidades comprendidas entre 0.01%



y 0,2% pero preferentemente alrededor de 0.1% en peso. - - - - -

12.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dichos catalizadores están en solución en el seno de un medio acuoso. - - - - -

5. 13.- Procedimientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dichos catalizadores están en suspensión en un medio acuoso. - - - - -

10. 14.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio de reacción está constituido por agua o mezclas líquidas que contienen agua. - - - - -

15.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador está contenido en el medio acuoso en cantidades comprendidas entre 5% y 60% en peso, y preferentemente entre 20% y 40% en peso. - - - - -

15. 16.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura a que se realiza la reacción está comprendida entre 150°C y 350°C, y preferentemente entre 200°C y 300°C. - - - - -

20. 17.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión a que se realiza la reacción está comprendida entre 5 atm. abs y 400 atm abs pero preferentemente entre 20 atm abs y 170 atm abs. - - - - -

25. 18.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente oxidante de la olefina está constituido por oxígeno gaseoso o aire. - - - - -



19.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de oxidación es oxígeno suministrado por la reducción del sistema catalítico. - - -

5. 20.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar olefina: oxígeno está comprendida entre aproximadamente 0.05 y 1, pero preferentemente alrededor de 0.5. - - - - -

10. 21.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, operando de forma intermitente, el tiempo de contacto de las olefina en la fase líquida que contiene el catalizador, está comprendido entre 0.2 horas y 3 horas, pero preferentemente es de alrededor de 2 horas. -

15. 22.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia, de disolventes inertes, como nitrógeno y óxidos de carbono. - - - - -

20. 23.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, como olefinas de partida, se utilizan olefinas que contengan de 1 a 8 átomos de carbono, en particular etileno, propileno, butenos y sus mezclas con otros gases. - - - - -

24.-"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS CARBONILICOS Y CARBOXILICOS SATURADOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la pre-



sente memoria que consta de veinticuatro hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 4 OCT. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

mts.