



352.401

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionali-
dad alemana, domiciliada en Knapsack bei
Köln (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO DE
FABRICACIÓN DE ACIDOS CARBOXILICOS I Y DE
ESTERES NO SATURADOS DE ACIDOS CARBOXILI-
COS II".

-----oooo000oooo-----

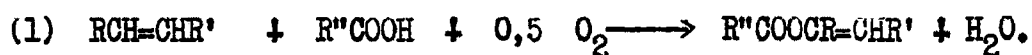
Es ya conocida la fabricación de ésteres no satura-
dos de ácidos carboxílicos por reacción de un compuesto olefi-
nico y un ácido carboxílico alifático o aromático con oxígeno
molecular o aire en la fase gaseosa a elevada temperatura en
5 un catalizador de soporte que contiene paladio metálico y, en
caso dado, todavía, platino metálico, rodio, rutenio, iridio,
cobre, plata, oro, cinc, cadmio, estaño, plomo, cromo, molibdeno,
wolframio, hierro, cobalto o níquel así como un carboxilato



alcalino o alcalinotérreo. Como soporte se emplea ácido silícico, tierra de infusorios, gel de ácido silícico, tierra de diatomeas, óxido de aluminio, silicato de aluminio, fosfato de aluminio, piedra pómez, carburo de silicio, amianto o carbón activo.

5

La reacción expuesta se lleva a cabo conforme a la conocida ecuación



en la que R, R' y R'' significan hidrógeno o radicales alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con hasta 17 átomos de carbono, en los citados catalizadores de soporte de paladio. De esta manera se obtiene, por ejemplo el acetato de vinilo particularmente valioso por reacción de etileno, ácido acético y oxígeno.

10

15

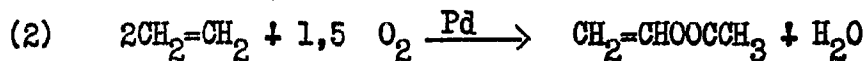
Los procedimientos conocidos adolecen hasta cierto punto del inconveniente de que corrientemente se precisa una propia instalación para fabricar el necesario ácido carboxílico, por ejemplo ácido acético, a partir de aldehído, por ejemplo acetaldehído. Este aldehído tiene que ser obtenido a su vez en otra instalación, por ejemplo a partir de la olefina correspondiente, por ejemplo acetaldehído del etileno. Por lo tanto había que disponer hasta ahora de 3 instalaciones para fabricar, por ejemplo acetato de vinilo por el procedimiento

20



reseñado.

Por consiguiente sería muy conveniente y de gran importancia industrial si en una sola instalación se lograra obtener en un mismo catalizador, tanto olefina, ácido carboxílico y oxígeno, por ejemplo en forma de aire al estado de éster no saturado de ácido carboxílico, como al mismo tiempo el ácido carboxílico pertinente por medio de aldehído a partir de la misma olefina, en la fase gaseosa. En una palabra, sería extraordinariamente importante si se pudiese elaborar en la fase gaseosa, por ejemplo acetato de vinilo con arreglo a la ecuación de adición

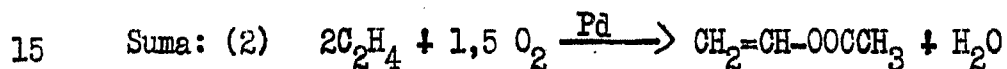
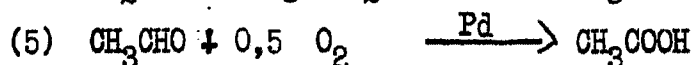
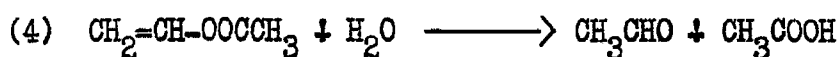
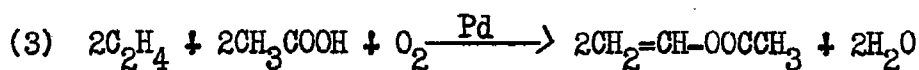


Por la patente alemana 1.230.009 es ya conocida la práctica de elaborar a alta presión y elevada temperatura una pequeña cantidad de acetaldehído a partir de etileno y aire con ayuda de un catalizador de paladio/carbón activo suspendido en agua. Si al agua se agrega todavía acetato de manganeso (II), además de acetaldehído se obtiene todavía ácido acético y acetato de vinilo. Los ejemplos de ensayo se realizaron en régimen discontinuo en la fase líquida.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que la cantidad de ácido carboxílico (ácido acético) necesaria para el procedimiento de fase gaseosa de fabricación de un éster no saturado de ácido carboxílico, de preferencia un éster



vinílico de ácido carboxílico, en particular acetato de vinilo, conforme a la ecuación (1) se puede elaborar en parte o totalmente por hidrólisis de una parte del éster de ácido carboxílico formado, de preferencia éster vinílico de ácido carboxílico, en particular acetato de vinilo, con agua al estado de aldehido (acetaldehido) y de ácido carboxílico (ácido acético), en cuyo caso el aldehido (acetaldehido) que surge con carácter intermedio en el mismo catalizador es oxidado con oxígeno asimismo al estado de ácido carboxílico (ácido acético). En el caso de la fabricación de acetato de vinilo, la reacción se desarrolla según el invento probablemente de la siguiente manera:



Conforme al invento es, por tanto, sistemáticamente posible, empleando ácido acético acuoso en vez de puro, conducir continuamente en el ciclo una cantidad previamente dada de ácido acético, dado que el ácido acético consumido conforme a (3) es sustituido constantemente conforme a (4) y (5), por lo que el proceso se desarrolla sumariamente con arreglo a (2).

El procedimiento se realiza en general suministrando a un vaporizador, después de añadir el ácido carboxílico alifá-



tico o aromático, el compuesto olefinico que hay que transformar, y haciendo reaccionar la mezcla de vapor con oxígeno a temperaturas entre 120 y 250°C, de preferencia entre 150 y 200°C, y a presiones entre 1 y 20 ata, en los catalizadores de soporte
5 conteniendo paladio antes descritos. Del gas reaccionante que sale del reactor se eliminan, por enfriamiento, las fracciones separables por condensación que están compuestas por éster del ácido carboxílico formado, de preferencia éster vinílico del ácido carboxílico, en particular acetato de vinilo, por ácido
10 carboxílico (ácido acético) que no ha reaccionado y agua. Además, por la hidrólisis de los ésteres del ácido carboxílico no saturados formados (éster vinílico del ácido carboxílico), el condensado contiene siempre cierta cantidad de aldehidos (acetaldehido). El condensado se termina de tratar como de costumbre por destilación. Como quiera que los ésteres de ácido carboxílico formados forman con agua azeótropos, que en las condiciones de destilación están sometidos a cierta hidrólisis,
15 con la destilación se producen inevitablemente pérdidas de rendimiento. Una obtención del aldehido en forma pura que aparece por hidrólisis representa un despliegue adicional de aparatos que hace subir los gastos y por el que todo el procedimiento resulta más antieconómico, puesto que la cantidad de aldehido formado por hidrólisis es sólo pequeña. Así, por ejemplo, en la
20 destilación de ácido acético conteniendo agua y acetato de vinilo se hidroliza en el aparato de destilación aproximadamente

25



el 1 % del acetato de vinilo que hay que destilar, al estado de acetaldehido y ácido acético. En la mayoría de los casos, una obtención de los aldehidos resultantes de la hidrólisis no aparece ser económicamente remuneradora a causa del despliegue de aparatos.

5

Por la oxidación de acetaldehido a ácido acético conforme a la ecuación (5) en el mismo catalizador, ahora es posible hacer uso del acetaldehido obtenido por el tratamiento destilativo por lo que, sin necesidad de un empleo adicional de aparatos, se puede conseguir un incremento del rendimiento total del procedimiento.

10

Sorprendentemente se ha encontrado también que el acetaldehido devuelto al reactor no necesita existir en forma pura, sino que además de agua puede contener todavía cantidades considerables de acetato de vinilo. Por el retorno sugerido por el invento de acetaldehido conteniendo agua y acetato de vinilo al reactor, se puede reducir el gasto de la destilación al proceder a la separación de acetaldehido de los productos de la reacción, y fabricar en la misma instalación una parte del ácido acético que se necesita para el procedimiento, lo cual hay que considerar como un importante factor reductor de gastos, y por el que todo el procedimiento puede resultar más rentable.

15

20

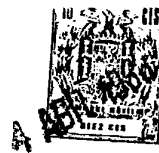
El acetaldehido oxidado al estado de ácido acético puede formarse, tanto por hidrólisis de acetato de vinilo en la destilación como por hidrólisis de acetato de vinilo en el reactor.

25



Aparte de lo expuesto, una marcha del procedimiento particularmente ventajosa consiste en elaborar el acetaldehído a transformar en el reactor y el ácido acético, por adición de una determinada cantidad de agua al acetato de vinilo formado, en una propia zona de hidrólisis de la instalación.

Como compuestos olefínicos se emplean los que tienen 2 a 20 átomos de carbono, en particular etileno, pero también otras olefinas o diolefinas alifáticas o cicloalifáticas, por ejemplo propileno, buteno, butadieno, penteno, dodeceno, ciclo-pentadieno, ciclohexano o ciclohexadieno. Como ácido carboxílico alifático o aromático se emplea, o se obtiene, uno con 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido isovaleriánico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido benzoico. Como catalizadores sirven los contactos conocidos reseñados al principio. Ha dado un resultado particularmente bueno un catalizador de soporte que contiene 0,1 a 6, de preferencia 0,5 a 2, % en peso de paladio, 0,01 a 10, de preferencia 0,1 a 2, % en peso de oro y 0,1 a 20, de preferencia 0,5 a 10, % en peso de álcali o metal alcalinotérreo en forma de carboxilatos, por ejemplo formiatos o acetatos, o en forma de otros compuestos, por ejemplo hidróxidos, carbonatos, nitritos o fosfatos, que forman carboxilatos bajo las condiciones de trabajo. El catalizador de soporte contiene de preferencia 1 a 60 en particular 10 a 50% atómico de oro, calculado sobre los



átomos-gramo de paladio más oro. Los carboxilatos existentes en el catalizador de soporte pueden ser carboxilatos de sodio, de potasio, de rubidio, de cesio, de magnesio y/o de calcio. Los carboxilatos alcalinos o alcalinotérreos pueden ser también, naturalmente, las sales del ácido carboxílico utilizado en cada caso. Los posibles soportes han sido ya citados al principio.

Para la ejecución del procedimiento del invento carece de importancia el que el aldehído (acetaldehído) que resulta conforme a la ecuación (4) tenga un índice de carbono o una estructura diferente que el ácido carboxílico (ácido propiónico) utilizado para la fabricación del éster vinílico de ácido carboxílico (propionato de vinilo). En este caso el ácido carboxílico (ácido acético) resultante de la oxidación conforme a la ecuación (5) existe principalmente en forma libre en la mezcla reaccionante compuesta por el éster vinílico de ácido carboxílico (propionato de vinilo) y el ácido carboxílico en exceso (ácido propiónico), cuyo éster (propionato de vinilo) es el que hay que elaborar. El ácido carboxílico (ácido acético) fabricado por oxidación de aldehído puede ser transformado asimismo en el éster vinílico de ácido carboxílico (acetato de vinilo), a cuyo fin se le conduce de vuelta al reactor. En este caso se obtiene una mezcla de diferentes ésteres de ácido carboxílico (propionato de vinilo y acetato de vinilo) que, después de la graduación de un determinado contenido de los distintos ésteres de ácido carboxílico en la mezcla de éstos, puede servir para la preparación



de polimerizados mixtos. La preparación simultánea de un éster de ácido carboxílico no saturado y de otro ácido carboxílico por oxidación de aldehído es interesante también, cuando debido a su alto punto de ebullición, el otro ácido carboxílico no se evapora sin descomponerse y, por lo tanto, su éster no saturado no puede ser preparado en la fase gaseosa. En este caso se obtiene el éster del otro ácido carboxílico por transesterificación posterior de la mezcla reaccionante.

El invento se refiere ahora principalmente a un procedimiento de fabricación de ácidos carboxílicos I y ésteres no saturados de ácidos carboxílicos II, en donde el ácido II puede ser igual que el ácido I, el cual está caracterizado porque a un compuesto olefínico se le hace reaccionar con oxígeno molecular o aire en la fase gaseosa a elevada temperatura en un catalizador de soporte que contiene paladio, en presencia de un aldehído que corresponde al ácido carboxílico I en cuanto a estructura e índice de carbono, y en presencia del ácido carboxílico II, en donde el compuesto olefínico, el aldehído y los ácidos carboxílicos contienen cada uno 2 a 20 átomos de carbono, y el aldehído es elaborado por hidrólisis de una parte del éster no saturado, oportunamente formado, del ácido carboxílico II.

Para ello se puede elaborar el aldehído por adición de agua a la mezcla gaseosa que hay que transformar, en el curso de la propia reacción.

A la mezcla gaseosa que hay que transformar se agrega



de preferencia 1 a 30% en peso de agua, calculado sobre el ácido carboxílico II empleado.

5 Pero por otra parte se puede preparar también el aldehído en una propia zona de hidrólisis, por adición de agua a una parte del éster no saturado, oportunamente formado, del ácido carboxílico II.

10 Además es ventajoso si se hace retornar a la zona de reacción el aldehído bruto, que contiene todavía agua y ésteres, que ha sido obtenido por condensación y destilación del condensado y que ha resultado de la hidrólisis del éster no saturado.

15 Por último es favorable el que se haga retornar a la zona de reacción el compuesto olefínico no transformado durante la reacción en el catalizador de soporte, el oxígeno que no ha reaccionado y el ácido carboxílico II que no ha reaccionado y que ha sido recuperado después de la acostumbrada condensación y separación destilativa del éster no saturado, juntamente con el ácido carboxílico I formado a partir del aldehído como gas de circulación, en cuyo caso cuando I y II no son idénticos se obtienen mezclas de ésteres.

20 EJEMPLO 1

(ejemplo de comparación; preparación de acetato de vinilo sin adición de agua)

1 kg de un soporte de ácido silícico en forma de bolas



de 4 mm de diámetro se mezcla con una solución acuosa que contiene 8 g Pd como PdCl_2 y 3 g Au como $\text{H[AuCl}_4]$, y se impregna a fondo. A continuación se seca removiendo al mismo tiempo con el fin de conseguir que las sales de metal noble se distribuyan con

5 uniformidad sobre el soporte, y la masa seca se introduce lentamente a 40°C en una solución de hidrato de hidracina al 4 a 5%. Cuando ha terminado la reducción de los compuestos de metal noble se vierte el líquido sobrante, se lava detenidamente con agua destilada, y la masa húmeda se impregna con una solución acuosa

10 de acetato potásico al 15%, se decanta y seguidamente se seca en vacío a 60°C . Este catalizador contiene 0,76 % Pd, 0,28 % Au y 4,2 % K como acetato potásico, y tiene un peso específico de 0,54 Kg/l . 2400 cm^3 del catalizador se echan en un tubo de acero al cromo-niquel 18/8 de 32 mm de diámetro interior, dentro del cual

15 se encuentra un tubo central del mismo material y de 14 mm de diámetro exterior destinado al alojamiento de resistencias térmicas para medir la temperatura, y regulando la temperatura del tubo se le conserva en 192°C . Por este tubo se hace pasar a una presión de 6 ata, cada hora, una mezcla gaseosa compuesta por 1950 Nl de

20 etileno, 224 Nl de oxígeno, 492 Nl de anhídrico carbónico y 1860 g de ácido acético. De la mezcla gaseosa que sale del tubo de reacción se extraen por condensación, enfriando hasta 0°C , las fracciones condensables, con lo cual se separa una mezcla de 1495 g de ácido acético, 520 g de acetato de vinilo, 130 g de agua y un

25 poco de acetaldehído. El rendimiento de tiempo y capacidad ascien-



de a 217 g acetato de vinilo/l catalizador . h; el rendimiento, referido a 148,5 Nl (=7,6%) de etileno transformado, es del 91,2%.

EJEMPLO 2

5 (preparación de acetato de vinilo con adición de agua; saponificación de una parte del acetato de vinilo formado al estado de acetaldehído y ácido acético, y oxidación del acetaldehído al estado de más ácido acético).

Por 2400 cm³ del catalizador descrito en el ejemplo 1 se hacen pasar cada hora

| | | | | |
|----|---------|---|-------------------|---------------------------------|
| 10 | 1950 Nl | = | 49,7 % en volumen | C ₂ H ₄ |
| | 1860 g | = | 17,7 | " CH ₃ COOH |
| | 224 Nl | = | 5,7 | " O ₂ |
| | 492 Nl | = | 12,6 | " CO ₂ |
| | 450 g | = | 14,3 | " H ₂ O (= 24,2 % en |

15 peso del ácido acético empleado).

a una temperatura de 192°C y una presión de 6 ata. La velocidad de flujo del gas reaccionante en el reactor es de unos 77 cm/seg; el tiempo de permanencia de 8 seg. Después de la condensación acostumbrada a presión, seguida del enfriamiento a baja temperatura, se obtienen 2603 g de un condensado de la siguiente

20 composición: 59,5 % de ácido acético (= 1551 g), 18,40 % de acetato de vinilo (= 480 g) y 22,10 % en agua (= 572 g), además de una cantidad insignificante de acetaldehído. Del balance de ácido acético se calcula que han resultado en total 54 g de ácido



acético por la hidrólisis de acetato de vinilo a acetaldehído y ácido acético y la oxidación subsiguiente del acetaldehído al estado de más ácido acético. Sin tomar en consideración los 28 g de ácido acético contenidos en estos 54 g que han resultado directamente de la hidrólisis del acetato de vinilo, se ha obtenido en el catalizador el 7,8 % (= 26 g) del ácido acético transformado (= 335 g), de acetato de vinilo formado mediante adición de agua por conducto de la saponificación, en acetaldehído y por la oxidación subsiguiente de este acetaldehído al estado de ácido acético, a partir de etileno transformado. La capacidad del catalizador es de 200 g de acetato de vinilo y 10,8 g de ácido acético por litro de catalizador y hora.

El rendimiento total en acetato de vinilo (480 g) y ácido acético (26 g), referido a 148,5 Nl (= 7,6 %) de etileno transformado, se calcula en 90,6 %. El 93 % del acetaldehído formado por saponificación se oxidó en ácido acético.

EJEMPLO 3

(ejemplo de comparación; preparación de propionato de vinilo sin adición de agua)

Por 1000 cm³ de un catalizador preparado como en el ejemplo 1, pero que en lugar de acetato potásico está cubierto con propionato potásico, se hacen pasar en las mismas condiciones 500 Nl/h de etileno, 500 g/h de ácido propiónico



y 300 NI/h de aire. Después de la condensación se obtienen unos
569 g de un producto que está compuesto por un 21,1 % (= 120 g)
de propionato de vinilo, 0,2 % de acetato de vinilo, 72,0 %
(= 410 g) de ácido propiónico, 1,76 % (= 10 g) de ácido acético,
5 0,2 % de acetaldehído y 4,8 % de agua. El rendimiento de tiempo y capacidad en propionato de vinilo es de 120 g/l catalizador · h. La cantidad de ácido acético formado es de 10 g/l catalizador · h. El rendimiento total en propionato de vinilo y ácido acético, referido a etileno transformado, se calcula en
10 un 88 %.

EJEMPLO 4

(preparación de propionato de vinilo con adición de agua; saponificación de una parte del propionato de vinilo formado al estado de acetaldehído y ácido propiónico, y oxidación del acetaldehído al estado de ácido acético.)
15

Por 1000 cm³ del catalizador descrito en el ejemplo 3 se hacen pasar, en las mismas condiciones de trabajo, 500 NI/h de etileno, 500 g/h de ácido propiónico y 300 NI/h de aire. En el momento en que el catalizador da un rendimiento de tiempo y capacidad de 120 g de ácido propiónico/l catalizador · h, con el
20 ácido propiónico se hace pasar todavía un 5 % = 25 g más de agua por el catalizador. Después del tratamiento final acostumbrado se obtienen unos 590 g de un producto de la siguiente composición: 18,1 % (=107 g) de propionato de vinilo, 70,2% (= 414 g)



de ácido propiónico, 2,9 % (= 17,1 g) de ácido acético, 0,35 %
de acetato de vinilo, 0,2 % de acetaldehído y 8,25 % de agua. El
rendimiento de tiempo y capacidad es de 10⁷ g de propionato de
vinilo y 17,1 g de ácido acético/l catalizador·h. Por la adición
5 del 5 % de agua con el ácido propiónico dosificado se han formado
por medio de una saponificación de una parte del propionato de
vinilo formado, mediante oxidación del acetaldehído resultante,
además de los 10 g de ácido acético conforme al ejemplo 3, toda-
vía otros 7,1 g de ácido acético. El rendimiento total en propio-
nato de vinilo y ácido acético, referido a etileno transformado
10 se calcula en un 89 %.

EJEMPLO 5

(ensayo preliminar para la hidrólisis de acetato de vinilo en el
reactor en condiciones parecidas a las de reacción).

15 Por 1000 cm³ del catalizador conforme al ejemplo 1 se
hacen pasar a 170°C y 6 ata de presión, 800 NL/h de etileno y
600 g de una mezcla que está compuesta por un 22 % (=132 g) de
acetato de vinilo, 72,3 % de ácido acético y 5,7 % de agua. Des-
pués de la condensación y del subsiguiente enfriamiento a baja
20 temperatura hasta -80°C se obtienen unos 600 g de un producto de
la siguiente composición: 18,3 % (= 110 g) de acetato de vinilo,
74,5 % CH₃COOH, 1,9 % de acetaldehído y 4,96 % de agua. En con-
diciones parecidas a las de reacción, un 16,7 % del acetato de
vinilo conducido a través del catalizador es desdoblado por la



presencia de agua, en acetaldehído y ácido acético.

EJEMPLO 6

(preparación de acetato de vinilo con adición de agua; saponificación de aproximadamente la mitad del acetato de vinilo formado al estado de acetaldehído y ácido acético en una zona propia de hidrólisis, y oxidación del acetaldehído al estado de más de ácido acético.)

Una mezcla gaseosa de

| | | |
|----|------------------|-------------------|
| | 3400 NI | etileno |
| 10 | 1230 NI = 3300 g | ácido acético |
| | 350 NI | O ₂ |
| | 740 NI | CO ₂ |
| | 112 NI = 432 g | acetato de vinilo |
| | 112 NI = 91 g | agua |

15 se hace pasar cada hora a 180°C y 6 ata de presión, en una zona propia de hidrólisis, a través de un catalizador, con lo que el acetato de vinilo se saponifica con un rendimiento del 80 % al estado de ácido acético y acetaldehído. Los productos de la reacción son traspasados luego a la siguiente zona de reacción

20 propiamente dicha en la que se encuentran 4400 ml de un catalizador preparado conforme al ejemplo 1, con 0,7 % en peso Pd, 0,3 % en peso Au y 4,7 % en peso K como acetato potásico sobre ácido silícico (SiO₂) como soporte. A una presión de 6 ata tiene aquí lugar, a 180 hasta 200°C, la reacción del acetaldehído



formado al estado de ácido acético, así como la del etileno con el ácido acético al estado de acetato de vinilo. Para la realimentación de oxígeno se gradúa un nivel O_2 de aproximadamente el 6 % en volumen en la mezcla reaccionante. El valor

5 O_2 en el gas de escape no debe pasar por debajo del 3 % en volumen. Se obtienen 4300 g/h de condensado compuesto por 767 g de acetato de vinilo, 3285 g de ácido acético y 238,7 g de agua. Por consiguiente, el acetaldehído formado por saponificación ha reaccionado en ácido acético con un rendimiento

10 del 95 %. El rendimiento en acetato de vinilo asciende al 89 %, referido al etileno que ha reaccionado en un 6,2 %. La capacidad del catalizador es de 154 g de acetato de vinilo/l.h además de una formación de 52 g de ácido acético/l.h a partir de acetaldehído. Como quiera que cada hora se utilizan 3300 g de

15 ácido acético y se recuperan 3285 g de ácido acético, en el procedimiento continuo no hace falta reponer ya nada de ácido acético nuevo. En lugar de eso hay que saponificar, sin embargo, por lo menos la mitad del acetato de vinilo resultante, nuevamente al estado de ácido acético y de acetaldehído.



-----N O T A-----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

5 1.- Procedimiento de fabricación de ácidos carboxílicos I y de ésteres no saturados de ácidos carboxílicos II, en donde el ácido II puede ser igual que el ácido I, caracterizado porque a un compuesto olefínico se le hace reaccionar con oxígeno molecular o aire en la fase gaseosa a elevada temperatura en un catalizador de soporte que contiene paladio, en presencia de un aldehído correspondiente al ácido carboxílico I en
10 cuanto a estructura e índice de carbono, y en presencia del ácido carboxílico II, en donde el compuesto olefínico, el aldehído y los ácidos carboxílicos contienen cada uno 2 a 20 átomos de carbono, y el aldehído es elaborado por hidrólisis de una parte del éster no saturado oportunamente formado, del ácido carboxílico
15 co II.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto anterior, caracterizado porque el aldehído es elaborado por adición de agua a la mezcla gaseosa que tiene que reaccionar, en el curso de la propia reacción.

20 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque a la mezcla gaseosa que tiene que reaccionar se agrega 1 a 30% en peso de agua, referido al ácido carboxílico II empleado.



4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el aldehído es elaborado por adición de agua a una parte del éster del ácido carboxílico II oportunamente formado, no saturado, en una zona propia de hidrólisis.

5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el aldehído bruto obtenido durante la condensación y la destilación del condensado, resultante de la hidrólisis del éster no saturado, y que contiene todavía agua y ésteres, es conducido de vuelta a la zona de reacción.

6.- Procedimiento según lo reivindicado en uno de los puntos 1 a 5, caracterizado porque el compuesto olefínico que no se ha transformado durante la reacción en el catalizador de soporte, el oxígeno que no ha reaccionado y el ácido carboxílico II que no ha reaccionado, y que se ha recuperado después de la acostumbrada condensación y separación destilativa del éster no saturado, retorna juntamente con el ácido carboxílico I formado a partir del aldehído, como gas de circulación a la zona de reacción, en donde cuando I y II no son idénticos se obtienen mezclas de ésteres.

7.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS I Y DE ÉSTERES NO SATURADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS II.



4 ABR 1968

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 de Abril de 1.968.

CARLOS FERNÁNDEZ BANDELAS
P.P.