

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

| | | | |
|-------|----|-----------------------|-------|
| 19 ES | 11 | NUMERO | 10 A1 |
| | 21 | 450.363 | |
| | 22 | FECHA DE PRESENTACION | |
| | | 31-7-76 | |

PATENTE DE INVENCION

| 30 PRIORIDADES: | 32 FECHA | 33 PAIS |
|-----------------|-------------------------|---------|
| 31 NUMERO | | |
| 93468-1975 | 31 de Julio de 1975 | Japón |
| 93469-1975 | 31 de Julio de 1975 | " |
| 106137-1975 | 2 de Septiembre de 1975 | " |
| 155192-1975 | 25 de Diciembre de 1975 | " |

| | | |
|------------------------|--|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL c07c | 52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|------------------------|--|--------------------------------------|

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ALQUILENGLICOL.

71 SOLICITANTE (S)
MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japón.

72 INVENTOR (ES)
Tareshi Okano, Naoto Wada, Yoshimitsu Kobayashi.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para producir ésteres de alquilenglicol, por ejemplo ésteres de etilenglicol, y mas particularmente se relaciona con la acilación oxidativa de olefinas.

5 Los ésteres de alquilenglicol son útiles como disolventes y plastificantes. Por ejemplo, los ésteres de etilenglicol se pueden usar como disolvente o como intermediarios en la producción de etilenglicol el cual constituye un intermediario comercialmente importante para la preparación de tereftalato de polietileno.

10 Se conocen diversos catalizadores como de utilidad para la producción de ésteres de alquilenglicol mediante reacción de olefinas, ácidos carboxílicos y oxígeno molecular.

15 La patente USA No. 3.770.813 de Kollar, concedida el 6 de Noviembre de 1973, describe un procedimiento que utiliza un sistema catalítico consistente en yodo (o un compuesto productor de yodo y oxígeno) y al menos un catión seleccionado del grupo consistente en cationes de metales alcalinos, un catión de metal pesado de número atómico 21-30 y 48, y cationes nitrogenados derivados de trialquileminas inferiores, amoniaco, piperidina o piridina. El inconveniente de este procedimiento reside en las velocidades de reacción relativamente bajas que requiere el empleo de altas temperaturas de reacción del orden de 130 a 160° C. y presiones de reacción relativamente superiores.

25 La patente USA No. 3.689.535 de Kollar, concedida el 5 de Septiembre de 1972, describe un proceso que comprende el empleo de un sistema catalítico consistente en bromo o cloro (o un compuesto que contiene bromo o cloro) y un catión metálico de valencia variable tal como Ce, Mn, Sb, V, Ga, As, Cr, Cu,

30

Ag y Co. Este proceso tiene la desventaja de una velocidad de reacción relativamente baja lo cual requiere el empleo de altas temperaturas de reacción del orden de 80 a 200° C. Otra desventaja de este proceso es el problema de corrosión asociado con la naturaleza corrosiva de este sistema catalítico a elevadas temperaturas. La patente USA No. 2.519.754 de Gresham et al., concedida el 22 de Agosto de 1950, describe el empleo de haluros de hidrógeno (preferiblemente ácido bromhídrico) o haluros orgánicos (preferiblemente bromuros alifáticos) como catalizadores. Sin embargo, este proceso requiere el uso de altas temperaturas de reacción del orden de 180 a 220° C.

La patente USA No. 3.427.348 de Olson, concedida el 11 de Febrero de 1969, describe un sistema catalítico que consiste en dióxido de selenio y un ácido mineral. La desventaja de este sistema catalítico es la selectividad relativamente baja.

La patente USA No. 3.778.468 de Kollar, concedida el 11 de Diciembre de 1973, describe un proceso para la producción de ésteres de etilenglicol utilizando un catalizador que comprende selenio catiónico y al menos una sustancia halogenada elegida entre bromo elemental, cloro elemental, un compuesto productor de bromo y un compuesto productor de cloro.

La patente USA No. 3.668.239 de Kollar, concedida el 6 de Junio de 1972, describe un sistema catalítico, consistente en telurio y una fuente adecuada de bromo.

La patente USA No. 3.479.395 de Huguet concedida el 18 de Noviembre de 1968, describe un sistema catalítico consistente en dióxido de telurio, un haluro de metal alcalino y un sistema redox.

La patente USA No. 2.497.408 de Gresham, concedi-

da el 14 de Febrero de 1950, describe un proceso para la producción de ésteres de propilenglicol utilizando un catalizador mixto de un acetato metálico tal como acetato de plomo o acetato férrico y un acetato de metal alcalino férreo.

5 La patente USA No. 3.299.110 de Pine, concedida el 17 de Enero de 1967, describe un catalizador conteniendo molibdeno tal como sulfuro de molibdeno, óxido de molibdeno y molibdato de cobalto sulfurado.

10 La patente británica No. 1.058.995 describe un sistema catalítico consistente en una sal de paladio II, acetato metálico tal como acetatos de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, cúprico, férrico, estánnico y de níquel, y un haluro metálico elegido entre cloruros y bromuros de metal alcalino, metal alcalinotérreo, cúprico, férrico, estánnico y de níquel.

15 La patente británica No. 1.124.862 describe un sistema catalítico consistente en una sal paladosa y un óxido de nitrógeno tal como un nitrato o nitrito de un metal de los grupos I, II ó VIII de la tabla periódica, ácido nítrico, ácido nitroso, NO , NO_2 , N_2O_5 o N_2O_3 .

20 La patente USA No. 3.262.969 de Clark et al., concedida el 26 de Julio de 1966, describe un sistema catalítico consistente en una sal paladosa, una sal de un ácido carboxílico, un haluro de metal alcalino y un sistema redox.

25 La patente USA No. 3.349.118 de Kohl et al., concedida el 24 de Octubre de 1967, describe un sistema catalítico consistente en acetato de paladio y ácido nítrico. Sin embargo, los procesos que utilizan una sal de paladio como constituyente principal, exhiben desventajas tales como pérdida de sales de paladio costosas durante la operación, taponamiento del sistema

30

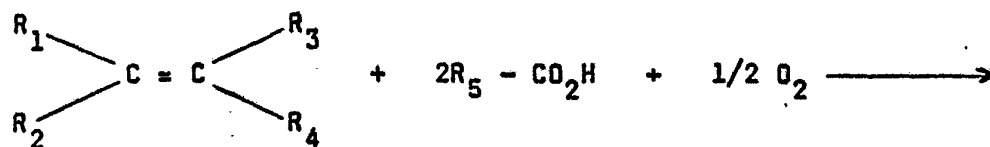
causado por el depósito de paladio metálico y una selectividad relativamente baja debido a la formación de subproductos indeseados, tales como aldehídos y cetonas.

5 Por lo tanto, existe la necesidad de encontrar un proceso mas eficaz, selectivo y barato para la producción de ésteres de alquilenglicol a partir de olefinas y ácidos carboxílicos.

10 En consecuencia, constituye un objeto de esta invención proporcionar un proceso comercialmente practicable para preparar ésteres de alquilenglicol en elevados rendimientos y selectividades. De forma breve, este y otros objetos de esta invención, como mas adelante serán evidentes por la siguiente descripción, han sido alcanzados haciendo reaccionar una olefina, un ácido carboxílico y oxígeno molecular utilizando como catalizador una sustancia que contiene yodo elegida entre yodo y compuestos que contienen yodo, y un óxido de nitrógeno.

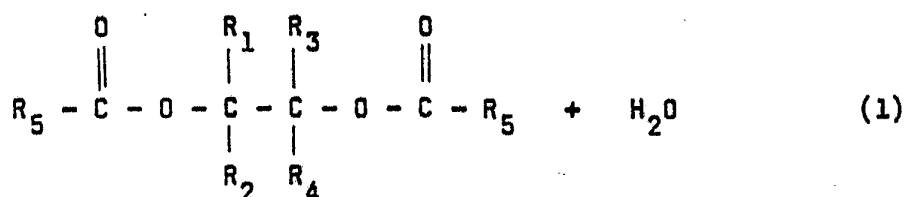
15

El método de esta invención se ilustra por las siguientes ecuaciones químicas:

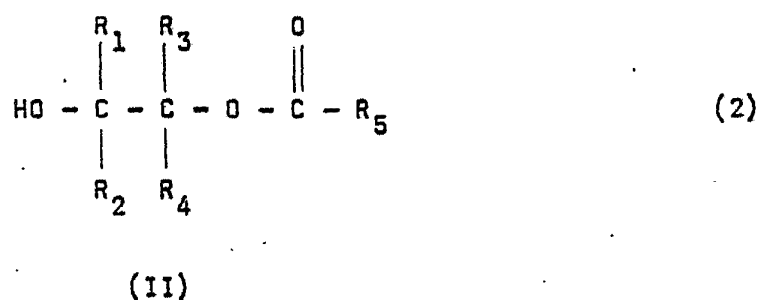
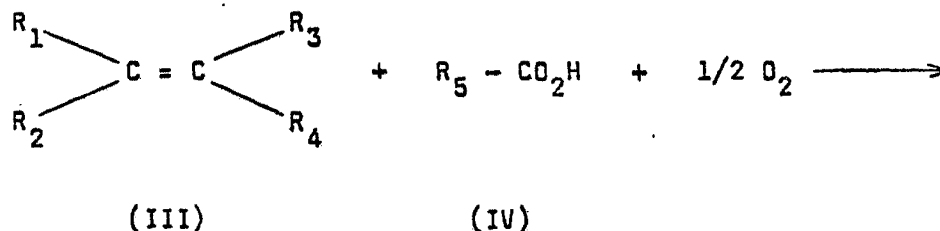


(III)

(IV)



(I)



En las fórmulas anteriores, R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se eligen entre hidrógeno, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono (con preferencia 1 a 10) y arilo de 6 a 20 átomos de carbono (con preferencia 6 a 10); y R_5 es alquilo de 1 a 20 átomos de carbono (con preferencia 1 a 10) o arilo de 6 a 20 átomos de carbono (con preferencia 6 a 10).

Los grupos alquilo o arilo antes descritos pueden estar sustituidos con sustituyentes inertes a la reacción, tales como halo, nitro, alcoxi, alcoxicarbonilo, carbonilo y similares.

Olefinas adecuadas (III) útiles en la presente invención incluyen olefinas de cadena recta tales como etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y similares, y olefinas ramificadas tales como isobutileno, 2-metil-1-penteno, 2-metil-1-buteno y similares. Las olefinas preferidas son etileno y propileno.

Acidos carboxílicos adecuados (IV) útiles en la presente invención, incluyen ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido acético, ácido monocloroacético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido octanoico, ácido fenilacético, ácido fenilpropiónico, y similares; así como los ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzóico, ácido toluénico y similares.

Acidos carboxílicos preferidos son los ácidos acético, propiónico y benzóico. En especial se prefiere el ácido acético. Debe observarse que cuando está presente agua en el sistema de reacción, en una cantidad suficiente para efectuar la hidrólisis de los diésteres de alquilenglicol (I), se obtienen monoésteres de alquilenglicol y alquilenglicoles.

Por otra parte, debe observarse que la presencia de agua favorece la formación de alquilenglicoles mediante hidroxilación oxidativa de olefinas así como mediante la hidrólisis de los ésteres de alquilenglicol.

La característica de esta invención es un nuevo sistema catalítico que comprende una sustancia conteniendo yodo elegida entre yodo y compuestos que contienen yodo, y un óxido de nitrógeno. Como anteriormente se ha utilizado, y como se empleará de aquí en adelante y en las reivindicaciones, el término "un óxido de nitrógeno" intenta incluir óxidos de nitrógeno tales como NO , N_2O , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 y N_2O_5 , y oxiácidos nitrogenados tales como ácido nitroso, ácido hiponitroso y ácido nítrico, y las sales de los oxiácidos.

Se cree que una sustancia que contiene yodo actúa como catalizador mientras se varía reversiblemente su número de oxidación, y se cree que la sustancia que contiene yodo está presente en el sistema de reacción en forma de I^- , I_2 , I_2O , HIO ,

R-CO₂I (en donde R es alquilo), IO₃⁻, I₂O₅ o similares. Por consiguiente, y además del yodo, se puede introducir en el sistema de reacción cualquier compuesto que contenga yodo capaz de proporcionar en el sistema de reacción una especie de una sustancia conteniendo yodo que pueda variar reversiblemente su número de oxidación. Ejemplos de tales compuestos que contienen yodo, son ácido yodhídrico y sus sales, tales como yoduro de litio, yoduro de sodio, yoduro de potasio, yoduro de magnesio, yoduro de cobre y similares; ácido hipoyodoso y sus sales; ácido yódico y sus sales; ácido peryódico y sus sales; compuestos complejos de yodo; y compuestos orgánicos de yodo, tal como yoduro de etilo, yoduro de isopropilo, y similares, los cuales liberarán fácilmente ión yoduro por solvólisis bajo las condiciones de reacción.

La cantidad de sustancia que contiene yodo a emplear no es crítica y normalmente es de un equivalente por litro de la solución de reacción.

Igualmente, se cree que un óxido de nitrógeno, el cual es otro componente esencial del sistema catalítico de esta invención, actúa como catalizador de forma similar a la sustancia que contiene yodo, mientras varía reversiblemente su número de oxidación, estimándose que el óxido de nitrógeno está presente en el sistema de reacción en forma de N₂O, NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, HNO₃, NO₂⁻, NO₃⁻, nitritos de alquilo (R-ONO en donde R es alquilo), nitritos de alquilcarbonilo (RCONO en donde



R es alquilo) o similares. Por consiguiente, se puede introducir en el sistema de reacción cualquier óxido de nitrógeno capaz de proporcionar, en el sistema de reacción, una especie de un óxido de nitrógeno que pueda variar reversiblemente su número

rd de oxidación.

Ejemplos de tales óxidos de nitrógeno son ácido nítrico y sus sales, tales como nitratos de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y de cobre, y similares; ácido nitroso y sus sales, tales como nitritos de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y de cobre; óxidos de nitrógeno tales como NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 y similares; y una mezcla de los mismos.

La cantidad de óxido de nitrógeno a utilizar no es crítica y en general se utilizará hasta un mol por litro de la solución de reacción.

El proceso de esta invención se puede efectuar introduciendo, en el reactor, además del sistema catalítico antes descrito, un promotor elegido entre carbono y un elemento elegido entre litio, berilio, boro, sodio, magnesio, aluminio, silicio, potasio, calcio, escandio, tantalio, vanadio, cromo, magnesio, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, germanio, galio, circonio, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, plata, cadmio, indio, estaño, antimonio, telurio, bario, cerio, hafnio, tantalio, tungsteno, renio, osmio, iridio, platino, oro, mercurio, talio, plomo y bismuto y compuestos de estos elementos.

Los promotores preferidos son carbono y elementos elegidos del grupo consistente en litio, oro, sodio, aluminio, silicio, potasio, vanadio, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, circonio, molibdeno, telurio, tungsteno, platino, oro, plomo y bismuto y compuestos de estos elementos.

En especial se prefieren carbono y los elementos elegidos entre boro, hierro, cobalto, níquel, circonio y platino y sus compuestos.

La adición del promotor acelera la reacción sin

disminuir la selectividad.

El carbono se denomina generalmente carbón activa
do incluyendo carbón microcristalino y grafito. No existe limi-
tación particular alguna con respecto a la materia prima y méto-
do de activación del carbono. No existe tampoco ninguna limita-
ción con respecto al contenido de componentes de trazas y estruc-
tura cristalina del carbón activado y, por lo tanto, puede usar-
se carbón activado disponible en el comercio. Similarmente, no
existe especialmente ninguna limitación estricta sobre el méto-
do de preparación y propiedades físicas del grafito. Tampoco
existe limitación particular alguna sobre la forma del grafito
y se puede utilizar grafito en polvo o granulado que tenga un
tamaño de partículas adecuado.

Los elementos antes descritos se añaden en forma
de sustancias simples o de compuestos. No existe ninguna limita-
ción particular con respecto a la forma de los compuestos y se
pueden añadir en forma de óxidos, sulfuros, ácidos o bases que
contienen el elemento anterior, sales o similares. Por ejemplo,
en el sistema de reacción se pueden incorporar compuestos de
platino o platino mismo con una valencia de cero o mas. Ejem-
plos de tales compuestos de platino o de platino metálico, son
platino en forma de esponja, hilo, cristal, hoja p polvo; negro
de platino; platino metálico soportado en un soporte tal como
carbón activado, negro de humo, sílice, alúmina, asbestos o si-
milares; ácidos haloplatínicos tales como ácido cloroplatínico,
ácido bromoplatínico, ácido yodoplatínico y similares; las sa-
les del ácido haloplatínico; haluros de platino tales como clo-
ruro de platino, bromuro de platino, yoduro de platino y simila-
res; sales de platino de ácidos orgánicos e inorgánicos tales
como sulfato de platino, nitrato de platino, acetato de platino

y similares; óxidos y sulfuros de platino; y compuestos complejos de platino tales como dicloruro de tetraamina-platino, ácido tetracianoplatínico y similares.

5 Constituye una característica de esta invención el que los resultados de la reacción no son muy afectados por el hecho de si el promotor es soluble o no.

10 La cantidad de promotor a emplear varía ampliamente con la temperatura de reacción, naturaleza del promotor, cantidad del catalizador, etc. Convenientemente, sólo se necesitan pequeñas cantidades de promotor, por ejemplo 10^{-3} a 10^{-1} mmol por litro de la solución de reacción, para lograr una operación con éxito del proceso, pero pueden emplearse también cantidades mas grandes, por ejemplo de hasta un mol por litro de la solución de reacción.

15 El mecanismo de reacción para el proceso de esta invención, con el cual se obtienen ésteres de alquilenglicol mediante acilación oxidativa de olefinas, no se entiende totalmente. Sin embargo, es posible el siguiente mecanismo.

20 La oxidación de un óxido de nitrógeno con un agente oxidante, por ejemplo oxígeno molecular, convierte al óxido de nitrógeno a su forma oxidada la cual se oxida entonces, estando presente en el sistema una forma reducida de una sustancia que contiene yodo, por ejemplo ión yoduro, para dar su forma oxidada, por ejemplo I_2 , I_2O , IO^- , IO_2^- , con lo cual el óxido de nitrógeno llega a reducirse a su estado de valencia inicial. La forma oxidada de la sustancia que contiene yodo a formar, sola o con la ayuda de un ácido carboxílico o similar, oxidada a una olefina para dar un éster de alquilenglicol, con lo cual la sustancia que contiene yodo llega a reducirse a su estado de valencia inicial. Siempre y cuando se repita la reacción

30

anteriormente descrita como un solo ciclo, se desarrolla la reacción en cadena.

5 A partir de lo anterior se deduce que el único requerimiento para el óxido de nitrógeno y sustancia que contiene yodo, utilizados en el proceso de esta invención, es que sean capaces de experimentar una oxidación y una reducción alterna bajo las condiciones de reacción.

10 Por consiguiente, en el sistema de reacciónse puede emplear cualquier óxido de nitrógeno y sustancia que contenga yodo, capaces de experimentar oxidaciones y reducciones alternativas, independientemente de su estado de valencia inicial.

15 El papel del promotor no es del todo claro, Sin embargo, se cree que el promotor acelera la oxidación de las formas reducidas del óxido de nitrógeno y sustancia que contiene yodo.

20 Como anteriormente se ha indicado, el agente oxidante empleado en el proceso de esta invención oxida al óxido de nitrógeno desde un estado de valencia inferior a uno superior. En general, se utiliza oxígeno molecular como agente oxidante. Sin embargo, en lugar del oxígeno molecular se puede emplear un agente oxidante capaz de oxidar a los óxidos de nitrógeno, tales como peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, presulfatos, bromo, cloro, ozono o similares. Al objeto de que el proceso de esta invención sea económicamente ventajoso, es preferible usar oxígeno molecular como agente oxidante. El oxígeno se puede introducir en la mezcla de reacción como una corriente de gas sustancialmente puro. Por otra parte, se puede introducir como aire o como una mezcla de oxígeno con un gas inerte tal como nitrógeno.

30 En general, la reacción se efectúa en presencia

de un disolvente. Ejemplos de tales disolventes son las olefinas utilizadas como materias de partida, los ácidos carboxílicos empleados como materia de partida, los productos de ésteres de alquilenglicol, glicoles y una mezcla de los mismos. Con preferencia, el ácido carboxílico se utiliza como disolvente como fuente de la mitad ácido del éster deseado.

Según un proceso continuo, es preferible que el glicol y su éster sean separados del líquido de reacción, mientras el ácido carboxílico sin reaccionar y la olefina se recuperan para su nueva utilización.

Si se desea, como disolvente o como una porción del mismo, pueden emplearse disolventes orgánicos o inorgánicos que sean prácticamente inertes a la reacción. Por ejemplo, cuando la reacción se efectúa empleado etileno como olefina, ácido acético como un ácido carboxílico y la misma cantidad de agua que la de ácido acético como disolvente, la velocidad de reacción y la selectividad son aproximadamente iguales a las obtenidas cuando no se añade agua, y los productos principales son monoacetato de etilenglicol y diacetato de etilenglicol.

Cuando se añade agua en una cantidad superior a la de ácido acético, se forma etilenglicol como subproducto. Sin embargo, la formación de glicoles no es un impedimento para el desarrollo comercial del proceso de esta invención, a causa de que los glicoles encuentran amplias utilizaciones.

La temperatura de reacción no es crítica en la presente invención, siempre y cuando se mantenga una fase líquida. Cuanto menor sea la temperatura menor será la velocidad de reacción. Por otra parte, cuanto mayor sea la temperatura menor será la solubilidad de los materiales de partida gaseosos (olefinas, oxígeno, sustancias que contienen yodo y óxidos de nitró

geno) en la mezcla de reacción.

Consecuentemente, la temperatura de reacción preferida es del orden de la temperatura ambiente hasta 200° C.

La presión de reacción no es una variable importante y se puede emplear satisfactoriamente cualquier presión que sea suficiente para mantener una fase líquida a la temperatura empleada. La velocidad de reacción llega a ser mas alta a medida que aumenta la presión de reacción. Sin embargo, las elevadas presiones de reacción requieren el empleo de un reactor de alta presión costoso. Consecuentemente, la presión de reacción preferida es del orden de la presión atmosférica hasta unos 50 Kg/cm².

La reacción se efectúa en un aparato adecuado, por ejemplo en un lecho fijo, en un reactor del tipo lechada y de lecho móvil, y puede llevarse a cabo de forma discontinua o continua.

En general, el ácido carboxílico se añade en forma líquida. Según el proceso continuo, el ácido carboxílico sin reaccionar, después de abandonar el reactor, se separa de la mezcla de reacción para su nueva utilización.

La olefina gaseosa se introduce sola o en combinación con oxígeno molecular en el reactor. La olefina líquida o sólida se introduce en el reactor sola o como una solución, disolviéndola en un medio de reacción, o como un gas mediante gasificación de la misma en un vaporizador. La olefina sin reaccionar, después de abandonar el reactor, se separa del producto de reacción para su nueva utilización. La sustancia que contiene yodo y el óxido de nitrógeno se separan de los productos de reacción y se pueden volver a emplear después de someterse a una operación adecuada para su regeneración, por ejemplo re-oxi

dación, si ello fuera necesario.

El promotor que se disuelve completamente en el sistema de reacción, se puede reciclar al sistema junto con la sustancia que contiene yodo y óxido de nitrógeno.

5 El promotor, el cual se suspende en el sistema de reacción, puede mantenerse en el sistema colocando un filtro a la salida de líquido del reactor, o se puede reciclar al sistema separando una porción del líquido de reacción del reactor y recuperándolo entonces mediante filtración seguido por tratamiento adecuado para la regeneración, si es necesario.

10 El promotor, que es insoluble en el sistema de reacción, puede utilizarse como un sistema de lecho fijo o flujificado tal como una dispersión de lechada. Los soportes típicos para los sistemas de lecho fijo incluyen kieselguhr, carburo de silicio y titanio.

15 Una vez descrita en general esta invención, se puede obtener un entendimiento mas completo haciendo referencia a ciertos ejemplos y ejemplos de referencia que se proporcionan en esta memoria con fines ilustrativos solamente y que no han de ser considerados como limitativos de la invención.

20 En los siguientes ejemplos y ejemplos de referencia, los productos, la conversión y la selectividad se investigaron mediante análisis cromatográfico de gas.

EJEMPLO 1

25 En un matraz de fondo redondo, de 100 ml., equipado con un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de entrada de gas y un termómetro, se añaden 2 gramos (15 milimoles) de yoduro de litio, 0,79 grs. (10 milimoles) de nitrato de litio y 80 ml. de ácido acético. El matraz se coloca en un baño manteni

do a 80° C. Se alimenta una mezcla gaseosa que comprende oxígeno, nitrógeno y etileno en las proporciones en volumen de 0,3 O₂/7,2 N₂/1,2 etileno, a través de la mezcla de reacción, a una velocidad de 1,15 litros normales por hora con agitación continua de la mezcla de reacción.

Al término de un período de reacción de una hora, la conversión de etileno es del 50 %. El análisis demuestra la formación de monoacetato de etilenglicol (denominado de aquí en adelante como "EGMA") y diacetato de etilenglicol (denominado de aquí en adelante como "EGDA") como productos. Los rendimientos combinados en EGDA y EGMA basados en el etileno reaccionado, son del 95 %. Como subproducto se obtienen pequeñas cantidades de diacetato de etilideno (denominado de aquí en adelante como "EDA") y acetaldehído (denominado de aquí en adelante como ACH). Al término del período de reacción de 5 horas, no variaron la conversión de etileno y selectividad de los productos.

EJEMPLO 2

Se repite el ejemplo 1 utilizando 1 ml. de ácido nítrico en lugar de nitrato de litio. Al término del período de reacción de una hora, la conversión de etileno es del 30 %. Los rendimientos combinados en EGDA y EGMA, basados en el etileno reaccionado, son del 95 %.

EJEMPLO 3

En un reactor similar al descrito en el ejemplo 1, se añaden 3,3 gramos (20 milimoles) de yoduro potásico, 1 ml. (10 milimoles) de ácido nítrico y 80 ml. de ácido acético. El matraz se coloca en un baño mantenido a 80° C. Se alimenta a través de la mezcla de reacción, una mezcla gaseosa que compren

de, en volumen, 8,5 % de oxígeno, 80 % de nitrógeno y 11,5 % de etileno, a una velocidad de 1,15 litros normales por hora con agitación continua de la mezcla de reacción. Al término del período de reacción de una hora, la conversión de etileno es del 45 %, y las selectividades combinadas del etileno reaccionado a EGDA, EGMA y acetato de 2-yodoetilo (denominado de aquí en adelante "IEA") son del 95 %.

EJEMPLO 4

A un reactor similar al descrito en el ejemplo 1, se añaden 2,7 grs. (20 milimoles) de yoduro de litio y 80 ml. de ácido acético. El matraz se coloca en un baño de aceite mantenido a 80° C. A través de la mezcla de reacción se alimenta una mezcla gaseosa que comprende, en volumen, 78 % de nitrógeno, 11,2 % de oxígeno, 9,8 % de etileno y 1 % de dióxido de nitrógeno, a una velocidad de 1,9 litros normales por hora, con agitación de la mezcla de reacción. La reacción entre etileno y oxígeno se produce en unas 3,5 horas después de iniciarse la introducción de la mezcla gaseosa y se continúa durante 8 horas, al final de cuyo tiempo las conversiones, por paso de etileno y oxígeno, son del 22 % y 10 % respectivamente.

La cantidad total de dióxido de nitrógeno alimentada al reactor durante las 8 horas de período de reacción, es de 6,7 milimoles aproximadamente. Las cantidades combinadas de EGMA, EGDA y IEA, que se forman en el período de reacción de 8 horas, son de 17 milimoles.

EJEMPLO 5

Un autoclave revestido con titanio, de 300 ml., equipado con un aparato de agitación, un tubo de entrada de gas,

un tubo de entrada de líquido, un tubo de salida de gas a través de un condensador de reflujo, y un tubo de salida de líquido, se carga con 8 grs. (0,060 moles) de yoduro de litio, 1,4 grs. (0,020 moles) de nitrato de litio y 140 ml. de ácido acético, y a continuación se presuriza a una presión de 20 Kg/cm² relativo con una mezcla gaseosa que comprende, en volumen, 88 % de nitrógeno, 4 % de oxígeno y 8 % de etileno. El reactor se calienta gradualmente a 127^o C. con agitación y se mantiene a esa temperatura, mientras se alimenta la mezcla gaseosa al reactor a una velocidad de 36 litros normales por hora. Con el empleo de una microbomba se bombea al reactor una solución de 1 ml. de ácido nítrico disuelto en 20 ml. de ácido acético. Después de la adición de ácido nítrico, la mezcla de reacción se extrae del reactor por vía del conducto de salida de líquido, a una velocidad de 20 ml. por hora, y se añade una cantidad de ácido nítrico a la mezcla de reacción recuperada para proporcionar una reacción volumétrica de ácido nítrico a mezcla de reacción recuperada de 1 : 20 y, a continuación, la mezcla de reacción recuperada, que contiene ácido nítrico, se recicla al reactor usando una microbomba, con una velocidad de 21 ml. por hora.

La reacción se efectúa continuamente bajo las condiciones antes descritas y el régimen constante se alcanza dos horas después de iniciarse la introducción de la mezcla gaseosa, tras lo cual la reacción se continúa durante 5 horas más, en cuyo tiempo las conversiones medias de etileno y oxígeno son del 45 %.

Al término de 7,5 horas desde el momento de iniciarse la introducción de la mezcla gaseosa, se completa la adición de ácido nítrico y a continuación las conversiones de etileno y oxígeno disminuyen repentinamente y descienden a un 0 %

en las siguientes dos horas.

La cantidad total formada de EGMA y EGDA en el período de reacción de 9,5 horas, es de 0,42 moles.

EJEMPLO 6

5 El reactor, como el descrito en el ejemplo 5, se carga con 8,5 grs. (0,060 moles) de 1,2-diyodoetano, 1,4 gr. (0,020 moles) de nitrato de litio y 160 ml. de ácido acético. La reacción se efectúa del mismo modo que en el ejemplo 5, con la excepción de que la velocidad de flujo de la mezcla gaseosa es de 15 litros normales por hora y el ácido nítrico no se añade a la mezcla de reacción reciclada. La reacción se produce una hora después de iniciarse la introducción de la mezcla gaseosa, en cuyo momento las conversiones, por paso de etileno y oxígeno, son del 33 % y 52 % respectivamente. Al término de 3 horas desde el momento de iniciarse la introducción de la mezcla gaseosa, las conversiones, por paso de etileno y oxígeno, son de 74 % y 83 % respectivamente.

EJEMPLO 7

20 A un reactor similar al descrito en el ejemplo 1, se añaden 3,3 grs. (20 milimoles) de yoduro potásico, 1 ml. (10 milimoles) de ácido nítrico, 0,5 grs. de carbón activado preparado a partir de cáscaras de coco (preparado por Dai-ichi Carbon Industries Company) y 80 ml. de ácido acético. El matraz se coloca en un baño de aceite mantenido a 65° C. A través de la mezcla de reacción, se alimenta una mezcla gaseosa que comprende, en volumen, 8,5 % de oxígeno, 80 % de nitrógeno y 11,5 % de etileno, a una velocidad de 1,15 litros normales por hora, con agitación continua de la mezcla de reacción. Al término del pe-

río de reacción de una hora, la conversión de etileno es del 90 %. Los rendimientos combinados en EGDA y EGMA son del 95 % basado en el etileno reaccionado. Como subproductos se detectan trazas de EDA y Ach.

5

EJEMPLO 8

Empleando 0,75 grs. (5 milimoles) de yoduro sódico en lugar de yoduro potásico se repite el ejemplo 7. Al término del período de reacción de una hora, la conversión de etileno es del 80 % y los rendimientos combinados en EGDA y EGMA son del 95 %, basados en el etileno reaccionado.

10

EJEMPLO 9

Se repite el ejemplo 7 utilizando 0,5 grs. de grafito en polvo (fabricado por Kanto Chemical Company) en lugar de carbón activado. Al término del período de reacción de una hora, la conversión de etileno es del 86 % y los rendimientos combinados en EGDA y EGMA son del 95 % basado en el etileno reaccionado.

15

EJEMPLO 10

A un reactor similar al descrito en el ejemplo 1, se añade una solución de 155 mg. (0,3 milimoles) de ácido cloro platínico, 4 grs. (30 milimoles) de yoduro de litio y 1,5 grs. (20 milimoles) de nitrato de litio en 80 ml. de ácido acético. El matraz se coloca en un baño de aceite mantenido a 80° C. A través de la mezcla de reacción se alimenta una mezcla gaseosa que comprende oxígeno, nitrógeno, y etileno, en las proporciones en volumen de 0,8 O₂/7,2 N₂/1,2 etileno, a una velocidad de 1,15 normales por hora, con agitación continua de la mezcla de

20

25

reacción. Al final de período de reacción, la conversión de etileno es del 80 % y los rendimientos en EGMA y EGDA son de 9,5 milimoles y 0,7 milimoles respectivamente. La selectividad del etileno reaccionado a EGMA y EGDA es superior al 99 %. Como subproductos se detectan trazas de EDA y Ach.

EJEMPLO 11

Se repite el ejemplo 10 utilizando 20 miligramos (0,038 milimoles) de ácido cloroplátnico, 4 grs. (30 milimoles) de yoduro de litio, y 0,75 grs. (10 milimoles) de nitrato de litio. La conversión de etileno no se varía durante 6 horas desde el momento de iniciarse la reacción, y es del 60 %. La selectividad del etileno reaccionado a EGMA y EGDA no se varía durante 6 horas desde el momento de iniciarse la reacción y es del 99 %. Se obtienen trazas de Ach y EDA.

EJEMPLO 12

A un reactor similar al descrito en el ejemplo 1, se añaden 0,5 grs. (0,05 milimoles, calculado como platino metálico) de un catalizador de platino soportado sobre carbón activado que tiene un contenido en platino de 0,5 % en peso (fabricado por Japan Engelhardt Company), 4 grs. (30 milimoles) de litio, 0,69 grs. (10 milimoles) de nitrato de litio y 80 ml. de ácido acético. La reacción se efectúa durante 2 horas bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 10. La conversión de etileno es del 85 % y la selectividad del etileno reaccionado a EGMA y EGDA es del 99 %. Como subproducto se detectan trazas de EDA y Ach.

EJEMPLO 13

Se repite el ejemplo 12 usando 1 ml. de ácido nítrico concentrado en lugar de nitrato de litio. Al final del período de reacción de 2 horas, la conversión de etileno es del 70 % y la selectividad del etileno reaccionado a EGMA y EGDA es del 99 %.

EJEMPLO 14

Se repite el ejemplo 12 usando 3,3 grs. (20 milimoles) de yoduro potásico y 1 ml. de ácido nítrico en lugar de yoduro de litio y nitrato de litio respectivamente. Al final del período de reacción de 2 horas, la conversión de etileno es del 70 % y la selectividad del etileno reaccionado a EGMA y EGDA es del 99 %. Se detecta una traza de EDA.

EJEMPLO 15

En un autoclave revestido con titanio se cargan 10 mg. (0,02 milimoles) de ácido cloroplatínico, 1,3 grs. (10 milimoles) de yoduro de litio, 0,14 grs. (2 milimoles) de nitrato de litio y 30 ml. de ácido acético y se presuriza entonces con 3 Kg/cm² de etileno y 30 Kg/cm² de una mezcla gaseosa que comprende, en volumen, 4 % de oxígeno y 96 % de nitrógeno. El autoclave se calienta a una temperatura de 80^o C. con agitación y la reacción se efectúa durante 2 horas. Los rendimientos en EGDA y EGMA son de 2,10 milimoles y 2,30 milimoles respectivamente. Se detecta una traza de EDA.

EJEMPLO 16

Un autoclave revestido con titanio se carga con 0,20 grs. (0,020 milimoles, calculado como platino metálico) de

5 un catalizador de platino idéntico al usado en el ejemplo 12, 1,7 grs. (10 milimoles) de yoduro potásico, 0,14 grs. (2 milimoles) de nitrato de litio y 30 ml. de ácido acético y se presuriza entonces con etileno y una mezcla gaseosa que comprende oxígeno y nitrógeno del mismo modo que en el ejemplo 15. El autoclave se calienta a una temperatura de 80° C. y la reacción se efectúa durante 2 horas. Los rendimientos en EGDA y EGMA son de 3,38 y 3,48 milimoles respectivamente. Se detecta una traza de EDA.

10 EJEMPLO 17

Se repite el ejemplo 16 usando 0,14 grs. (2 milimoles) de nitrito sódico en lugar de nitrato de litio. Los rendimientos en EGMA y EGDA son de 6,11 y 1,50 milimoles respectivamente.

15 EJEMPLO 18

20 A un reactor similar al descrito en el ejemplo 1, se añaden 0,5 grs. (0,05 milimoles, calculado como platino metálico) de un catalizador de platino igual al usado en el ejemplo 12, 2,68 grs. (20 milimoles) de yoduro de litio, 0,69 (10 milimoles) de nitrito sódico y 80 ml. de ácido acético. Del mismo modo que en el ejemplo 10, se pasa a través del reactor una mezcla gaseosa que tiene la misma composición que la usada en el ejemplo 10. Al final del período de reacción de 2 horas, la conversión de etileno es del 74 % y la selectividad del etileno reaccionado a EGMA y EGDA es del 99 %. Como subproducto se detecta una traza de EDA.

EJEMPLO 19

A un reactor similar al descrito en el ejemplo 1, se añaden 0,2 grs. (0,02 milimoles, calculado como platino metálico) de un catalizador de platino idéntico al usado en el ejemplo 12, 1,3 grs. (10 milimoles) de yoduro de litio, 0,69 grs. (10 milimoles) de nitrato de litio y 80 ml. de ácido acético. El reactor se coloca en un baño de aceite mantenido a 80° C. La mezcla gaseosa, comprende oxígeno, nitrógeno y propileno, se alimenta en las proporciones en volumen de 0,8 O₂/7,2 N₂/1,2 propileno a través de la mezcla de reacción, a una velocidad de 1,50 litros normales por hora, con agitación continua de la mezcla de reacción. Al final del período de reacción de dos horas, la conversión de propileno es del 25 % y la selectividad del propileno reaccionado a diacetato de propilenglicol y monoacetato de propilenglicol, es superior al 99 %. Como subproducto se detecta una traza de diacetato de propilideno.

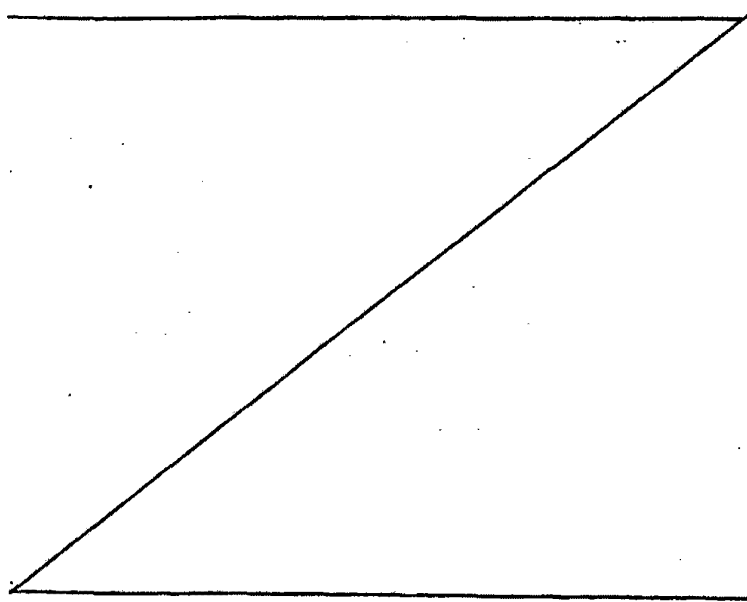
EJEMPLO 20

A un reactor similar al descrito en el ejemplo 1, se añaden 2 grs. (15 milimoles) de yoduro de litio, 1 ml. (10 milimoles) de ácido nítrico, 1,8 grs. (10 milimoles) de pentóxido de vanadio y 80 ml. de ácido acético. El matraz se coloca en un baño de aceite mantenido a 80° C. Se alimenta a través de la mezcla de reacción una mezcla gaseosa que comprende, en volumen, 80 % de nitrógeno, 8,5 % de oxígeno y 11,5 % de etileno, a una velocidad de 1,15 litros normales por hora, con agitación de la mezcla de reacción. Al final del período de reacción de una hora, la conversión de etileno es del 40 %. El análisis muestra la formación de EGDA, EGMA y IEA. La selectividad del etileno reaccionado a EGDA, EGMA y IEA es superior al 95 %.

EJEMPLOS 21-36

5 A un reactor similar al descrito en el ejemplo 1, se añaden 2 grs. (15 milimoles) de yoduro de litio o 3,3 grs. (20 milimoles) de yoduro de potasio como fuente de yodo, 1 ml. (10 milimoles) de ácido nítrico como óxido de nitrógeno, 80 ml. de ácido acético y un promotor indicado en la siguiente Tabla. Se pasa una mezcla gaseosa a través de la mezcla de reacción del mismo modo que en el ejemplo 20, mientras se mantiene la temperatura de reacción en 80° C. Sin embargo, cuando el promotor es un nitrato, no se añade ácido nítrico. Al término del período de reacción de una hora, la conversión de etileno en cada reacción está comprendida entre 55 y 99 %. La selectividad del etileno reaccionado a EGOA, EGMA e IEA es similar a la del ejemplo 16. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla.

10



| Ejemplo No. | Yoduro | Promotor, cantidad (g) | | Conversión de <u>ati</u> leno (después de una hora) |
|-------------|--------|---|-------|---|
| 21 | LiI | TeO ₂ | 1,6 g | 85 % |
| 22 | KI | Sílice-Alúmina | 0,5 | 70 |
| 23 | KI | Na ₂ TeO ₃ | 2,2 | 70 |
| 24 | KI | Pb(OAC) ₄ | 4,3 | 70 |
| 25 | KI | MoO ₃ | 1,5 | 55 |
| 26 | KI | H ₂ WO ₄ | 2,5 | 70 |
| 27 | KI | Hierro en polvo | 0,55 | 80 |
| 28 | KI | HAuCl ₄ · 4H ₂ O | 0,13 | 56 |
| 29 | KI | FeCl ₃ | 1,6 | 88 |
| 30 | KI | Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | 2,9 | 74 |
| 31 | KI | Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | 2,9 | 90 |
| 32 | KI | ZnO | 0,8 | 63 |
| 33 | KI | CuO | 0,8 | 80 |
| 34 | KI | Bi(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O | 4,9 | 55 |
| 35 | KI | B ₂ O ₃ | 0,7 | 99 |
| 36 | KI | ZrOCl ₂ · 8H ₂ O | 3,2 | 92 |

EJEMPLO DE REFERENCIA 1

5 A un matraz de reacción idéntico al descrito en el ejemplo 1, se añaden 4 gra. (30 milimoles) de yoduro de litio y 80 ml. de ácido acético. La reacción se efectúa bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1. Al término del período de reacción de una hora, la conversión de etileno es del 1 %.

EJEMPLO DE REFERENCIA 2

10 A un matraz de reacción idéntico al descrito en el ejemplo 1, se añaden 0,69 gra. (10 milimoles) de yoduro de litio y 80 mililitros de ácido acético. La reacción se efectúa bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1. Al término del período de reacción de una hora, la conversión de etileno es inferior al 1 %.

EJEMPLO DE REFERENCIA 3

15 Se repite el ejemplo 12 excepto que no se añado nitrato de litio. Al final del período de reacción de 2 horas, la conversión de etileno es del 3 % y la selectividad del etileno reaccionado a EGMA y EGDA es del 95 %.

EJEMPLO DE REFERENCIA 4

20 A un reactor similar al descrito en el ejemplo 1, se añaden 130 mg. (0,25 milimoles) de ácido cloroplatínico, 4 gra. (30 milimoles) de yoduro de litio y 80 mililitros de ácido acético saturado con yodo.

25 La mezcla gaseosa se pasa a través de la mezcla de reacción del mismo modo que en el ejemplo 1. Al final del período de reacción de 2 horas, la conversión del etileno es del 4 % y la selectividad del etileno reaccionado a EGMA y EGDA es

del 99 %.

EJEMPLO DE REFERENCIA 5

5 Un autoclave revestido con titanio se carga con 0,2 grs. (0,02 milimoles, calculado como platino metálico) de un catalizador de platino idéntico al usado en el ejemplo 12, 1,3 grs. (10 milimoles) de yoduro de litio y 30 ml. de ácido acético, y a continuación se presuriza con 3 Kg/cm² de etileno y 30 Kg/cm² de una mezcla gaseosa que comprende, en volumen, 4 % de oxígeno y 96 % de nitrógeno. El autoclave se calienta a una 10 temperatura de 170^o C. con agitación y la reacción se efectúa durante 2 horas. Los rendimientos en EGMA y EGDA son de 0,23 y 0,45 milimoles respectivamente.

EJEMPLO DE REFERENCIA 6

15 Se repite el ejemplo 12 excepto que no se añade yoduro de litio ni nitrato de litio. La conversión de etileno es inferior al 1 %. La adición de 0,69g(10 milimoles) de clorato de litio al sistema no varía la conversión en un grado significativo.

EJEMPLO DE REFERENCIA 7

20 Se repite el ejemplo 11 excepto que no se añade nitrato de litio ni yoduro de litio. La conversión de etileno es inferior al 1 %. La adición de 0,69 grs. (10 milimoles) de nitrato de litio al sistema no varía la conversión en un grado significativo.

25

EJEMPLO DE REFERENCIA 8

Se repite el ejemplo 3 empleando 1,66 grs. (10 mi

límoles) de yoduro de potasio, 2,45 grs. (10 milímoles) de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 80 ml. de ácido acético. Al término del período de reacción de 1 hora, las conversiones por paso de etileno y oxígeno, son inferiores al 1 %. La adición de 1,27 grs. (5 milímoles) de yodo al sistema no aumenta las conversiones de etileno y oxígeno.

EJEMPLO DE REFERENCIA 9

Se repite el ejemplo 3 empleando 1,66 grs. (10 milímoles) de yoduro de potasio, 2,32 grs. (10 milímoles) de $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ y 80 ml. de ácido acético. Al final del período de reacción de una hora, las conversiones por paso de etileno y oxígeno son inferiores al 1 %. La adición de 1,27 grs. (5 milímoles) de yodo no aumenta las conversiones de etileno y oxígeno.

EJEMPLO DE REFERENCIA 10

Se repite el ejemplo 3, empleando 2,54 grs. (10 milímoles) de yodo, 7,9 grs. (100 milímoles) de piridina y 80 ml. de ácido acético. Al término del período de reacción de una hora las conversiones por paso de etileno y oxígeno son inferiores al 1 %.

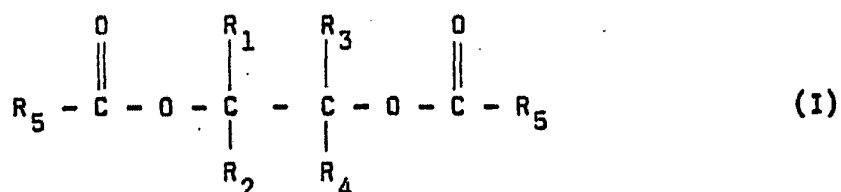
A partir de la comparación de los ejemplos anteriores con los ejemplos de referencia, puede observarse que la combinación de la sustancia que contiene yodo y el óxido de nitrógeno aumenta los rendimientos en acetato de etilenglicol considerablemente en comparación con el empleo de la sustancia que contiene yodo o el óxido de nitrógeno por sí solos.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son

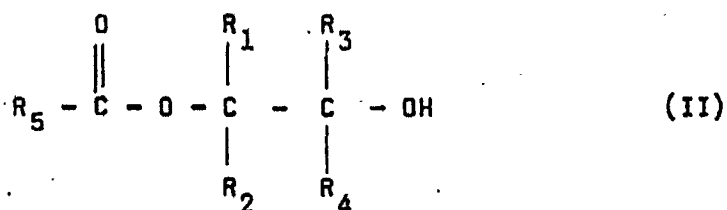
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

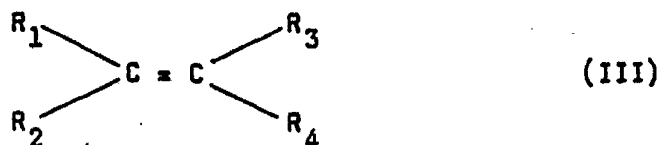
1.- Procedimiento para preparar ésteres de alquilenglicol, de fórmula:



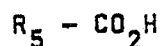
5 en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se eligen del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} y arilo C_6-C_{20} ; y R_5 es alquilo C_1-C_{20} o arilo C_6-C_{20} cuyos sustituyentes pueden estar sustituidos por residuos inertes; y/o de fórmula:



10 en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 se definen como anteriormente; mediante reacción de una olefina de fórmula:



en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se definen como anteriormente, con un ácido carboxílico de fórmula:



(IV)

5 en la que R_5 se define como anteriormente y con oxígeno molecular u otro agente de oxidación; caracterizado porque comprende llevar a cabo la citada reacción en presencia de un catalizador consistente en una sustancia que contiene yodo elegida del grupo consistente en yodo elemental y compuestos que contienen yodo, y un óxido de nitrógeno.

10 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se eligen del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} y arilo C_6-C_{10} , y R_5 es alquilo C_1-C_{10} o arilo C_6-C_{10} .

3a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la olefina es etileno o propileno y el ácido carboxílico es ácido acético.

15 4a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en fase líquida.

5a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia que contiene yodo y el óxido de nitrógeno son capaces de variar reversiblemente sus números de oxidación en el sistema de reacción.

20

6a.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la sustancia que contiene yodo se elige del grupo consistente en yodo elemental, ácido yodhídrico y sus sales, ácido hipoyodoso y sus sales, ácido peryódico y sus sales, complejos que contienen yodo y compuestos orgánicos de yodo capaces de liberar ión yoduro mediante solvólisis bajo las condiciones de reacción.

25

7a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de sustancia que contiene yodo

a emplear es de hasta un equivalente por litro de la solución de reacción.

5 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el óxido de nitrógeno se elige del grupo consistente en ácido nítrico y sus sales, ácido nitroso y sus sales, NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄ y N₂O₅.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad del óxido de nitrógeno a emplear es de hasta 1 mol por litro del líquido de reacción.

10 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque además de la sustancia que contiene yodo y del óxido de nitrógeno, está presente un promotor elegido del grupo consistente en carbono elemental y un elemento elegido del grupo consistente en litio, berilio, boro, sodio, magnesio, aluminio, silicio, potasio, calcio, escandio, titanio, vanadio, bromo, manganeso, yodo, cobalto, níquel, cobre, zinc, germanio, galio, zirconio, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, plata, cadmio, indio, estaño, antimonio, telurio, bario, cerio, hafnio, tántalo, tungsteno, renio, osmio, iridio, platino, oro, mercurio, talio, plomo y bismuto y compuestos de estos elementos.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el promotor se elige del grupo consistente en carbono elemental y un elemento elegido del grupo consistente en litio, boro, sodio, aluminio, silicio, potasio, vanadio, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, zirconio, molibdeno, telurio, tungsteno, platino, oro, plomo y bismuto y compuestos de estos elementos.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el promotor se elige del grupo consistente

en carbono elemental y un elemento elegido del grupo consistente en boro, hierro, cobalto, níquel, zirconio y platino y compuestos de estos elementos.

5 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de reacción es del orden de la temperatura ambiente a 200° C.

14ª.- Procedimiento para preparar ésteres de alquilenglicol, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Este Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 15 NOV. 1976

MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. GOMEZ AGUIRRE Y CAÑADA
De la Filial de L. GOMEZ AGUIRRE Y CAÑADA

