



10	ES	11	N.º MERO	455308	12	A3
21		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INTRODUCCION

13) FECHA DE PUBLICIDAD	51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C
-------------------------	---

14) TITULO DE LA INVENCIÓN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE DIESTERES NO SATURADOS
--

15) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Patente francesa nº 7213290 de 14 de Abril de 1.972.

16) SOLICITANTE (ES) BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.
--

17) INVENTOR (ES)

18) TITULAR (ES)

19) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un diéster de glicol a partir de un compuesto de dieno conjugado. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un diéster no saturado de glicol con un rendimiento elevado, por reacción de oxígeno molecular, de un dieno conjugado y de un ácido carboxílico, en presencia de un catalizador sólido.

Son bien conocidos ciertos procedimientos para obtener compuestos de glicoles que pueden utilizarse como disolventes o como materiales de partida para diversos compuestos industrialmente útiles. Por ejemplo, puede citarse el procedimiento de fabricación que consiste en utilizar acetileno como material de partida según la reacción de Reppe o el procedimiento de hidrogenación y de hidrólisis de un diéster de butanediol, etc., para la obtención del butanediol que puede utilizarse como material de partida para preparar pirrolidona y tetrahidrofurano o disolventes orgánicos industrialmente útiles. El procedimiento de fabricación de un diéster de butanediol ha sido estudiado hasta ahora de diversas maneras, y, en particular, el procedimiento de utilización de butadieno como material de partida es industrialmente importante.

Así, es bien conocido el procedimiento en dos etapas de halogenación del butadieno para sintetizar un buteno dihalogenado y después fabricación de un diéster de butanediol a partir de este buteno dihalogenado, o el procedimiento en una etapa de síntesis de un diéster de butanediol insuflando butadieno y oxígeno en un ácido orgánico en el cual se ha disuelto una sal de paladio y/o una sal de cobre, y similares. Este último procedimiento en una etapa es industrialmente ventajoso; sobre todo, el procedimiento de utilización de un sistema catalítico redox-sak de paladio resulta conveniente puesto que este procedimiento presenta una excelente velocidad de reacción.

5 Sin embargo, en el procedimiento de utilización del sistema catalítico redox-sal de paladio, se precisan etapas muy complicadas para separar y recuperar el paladio a partir del producto reaccional líquido con vistas a su reutilización, puesto que la sal de paladio se disuelve de forma homogénea en la solución reaccional y, además, es inevitable una pérdida de paladio costosa. En consecuencia, este procedimiento de fabricación resulta inconveniente a escala industrial.

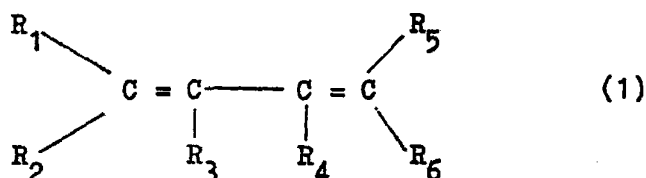
10 En la reacción de carboxilación de dienos conjugados utilizando un sistema catalítico redox-sal de paladio, en general, la carboxilación sobre átomos de carbono contiguos es predominante. Así, en la reacción de carboxilación del 1,3-butadieno, se produce notablemente el 3,4-dicarboxi-1-buteno, pero la selectividad para el 1,4-dicarboxi-2-buteno, que es particularmente útil industrialmente, es a lo sumo de un 50%.

15 Como resultados de investigaciones importantes llevadas a cabo para superar los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior, la solicitante ha descubierto que, cuando se hace reaccionar oxígeno molecular, un dieno conjugado y un ácido carboxílico en presencia de un catalizador sólido que contenga un compuesto específico se produce, con una selectividad elevada, un diéster no saturado de glicol que contiene un grupo aciloxi provisto en cada extremo de dobles enlaces conjugados del dieno como material de partida, habiendo llegado así la solicitante a la presente invención.

20 Un objeto de la presente invención es prever un procedimiento industrialmente ventajoso para la fabricación de un diéster no saturado de glicol y este objeto puede lograrse fácilmente haciendo reaccionar oxígeno molecular, un ácido carboxílico y un dieno conjugado, en presencia de un catalizador sólido que contiene paladio y al menos uno de los elementos
25 antimonio, bismuto, telurio y selenio.

30

El dieno conjugado, que puede aplicarse al procedimiento de la presente invención como material de partida, es el butadieno, un derivado del butadieno que posea un grupo hidrocarbonado sustituido por al menos un átomo de hidrógeno del butadieno, tal como isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperileno, etc., y se representa por la fórmula siguiente:

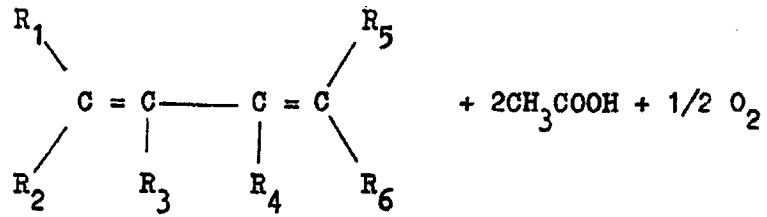


en la cual R_1 a R_6 son individualmente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado, con preferencia un grupo alquilo. En el caso de grupo hidrocarbonado, en general, el número de átomos de carbono es con preferencia inferior a 6, aunque no sea particularmente limitado. Entre estos dienos conjugados, son preferibles el butadieno y el isopreno, y se prefiere muy especialmente el butadieno.

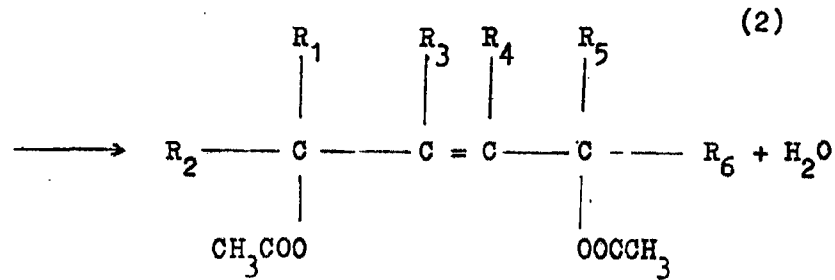
No es necesario que el dieno conjugado sea puro y puede contener un gas inerte tal como nitrógeno, etc., o un hidrocarburo saturado, tal como metano, etano, butano, etc.

Después, el ácido carboxílico utilizado como otro material de partida puede ser cualquiera de los ácidos alifáticos, alicíclicos, aromáticos, etc. Por ejemplo, puede utilizarse ácido benzoico, ácido ciclohexano carboxílico, etc. Industrialmente, se emplea con ventaja un ácido carboxílico alifático inferior, es decir, ácido acético, ácido propiónico o ácido butírico, etc. El ácido acético es particularmente preferible y, en el caso en que se utilice el ácido acético como ácido carboxílico, la reacción se desarrolla como se representa en la fórmula general (2):

5



10



15

en la cual R_1 a R_6 son iguales que en la fórmula (1), y se produce sensiblemente 1,4-diacetoxi-2-buteno, agregándose este grupo acetoxi al dieno, que sirve de materia de partida, en cada posición terminal de los dobles enlaces conjugados, o sus derivados.

20

25

30

La preparación del diéster no saturado de glicol según el procedimiento de la presente invención se realiza en presencia de un catalizador sólido que contiene paladio, y, además, que contiene al menos uno de los elementos antimonio, bismuto, telurio y selenio. Aunque la reacción se desarrolla a penas cuando se hace reaccionar un dieno conjugado, un ácido carboxílico y oxígeno molecular en presencia de un catalizador sólido que contiene solamente paladio, si el paladio coexiste con al menos uno de los elementos antimonio, bismuto, telurio y selenio, se aumenta notablemente la velocidad de reacción. Incluso en el caso en que se utilice un catalizador sólido de dos componentes que contenga paladio y al menos uno de los elementos antimonio, bismuto, telurio y selenio, pueden obtenerse una conversión notablemente aumentada y una selectividad elevada para el diéster no saturado de glicol deseado. Sin embargo, en el caso en que se uti-

liza un catalizador sólido que contiene paladio y antimonio y/o bismuto, se observa una dilución del paladio en el medio reaccional. Aunque la cantidad de paladio diluida sea escasa se precisa una etapa para recuperar el paladio a escala de fabricación industrial, puesto que es un metal costoso. No obstante, si el catalizador que contiene paladio y antimonio y/o bismuto contiene, además, telurio y/o selenio, la dilución del paladio en el medio reaccionar puede disminuirse notablemente. Además, escogien
do convenientemente la cantidad de telurio y/o de selenio que ha de agregarse, puede aumentarse la velocidad de reacción e igualmente puede reforzarse la selectividad para el diéster no saturado de glicol, que contiene un grupo aciloxi provisto en cada extremo de dobles enlaces conjugados del dieno que sirve como material de partida, y que es particularmente útil desde un punto de vista industrial. En el caso en que se utiliza un catalizador sólido que contiene paladio y telurio y/o selenio, no se produce la dilución del paladio, o bien su importancia es muy escasa si se produce. Entonces, en el caso en que se realiza la reacción utilizando un sistema catalítico de dos componentes, se emplea con preferencia el catalizador indicado anteriormente.

Estos componentes de catalizador puede utilizarse en forma de compuestos asociados con paladio y antimonio, bismuto, telurio y/o selenio en la reacción, aunque se hallen sustentados con preferencia en un soporte.

Para preparar un catalizador en un soporte, puede utilizarse procedimiento ordinario de preparación de un catalizador metálico sobre un soporte. Así, el catalizador se prepara disponiendo sobre un soporte un compuesto de paladio apropiado y uno o varios compuestos escogidos entre los compuestos de selenio, y, posteriormente, reduciéndolos. Estos compuestos catalíticos pueden reducirse fácilmente en metales por esta reducción.

5 Por ejemplo, el catalizador puede prepararse co-
locando un soporte en una solución obtenida disolviendo un com-
puesto de paladio y uno o varios compuestos seleccionados entre
los compuestos de antimonio, los compuestos de bismuto, los com-
puestos de telurio, y los compuestos de selenio, en un disolven-
te apropiado, separando el disolvente por destilación para depo-
sitar los componenetes indicados anteriormente en el soporte y,
a continuación, reduciéndolos en una corriente gaseosa de hidró-
geno o de un compuesto reductible, o reduciéndolo con un reduc-
tor conocido, tal como hidrazina o formalina, etc. Existe igual-
10 mente otro procedimiento para preparar el catalizador colocando
un soporte en una solución de una sal de paladio y de una o de
varias sales seleccionadas entre las sales de antimonio, las sa-
les de bismuto, las sales de telurio y las sales de selenio,
15 agregando posteriormente un producto de precipitación, tal como,
por ejemplo, el álcali, para precipitar estos componentes sobre
el soporte y, a continuación, reduciéndolos por el procedimiento
descrito anteriormente.

20 El paladio y el antimonio, el bismuto, el telu-
rio y el selenio pueden sustentarse sobre el soporte simultánea-
mente o de modo sucesivo.

Puede utilizarse cualquier procedimiento de re-
ducción por el cual puedan reducirse el antimonio, el bismuto, el
telurio y el selenio a un estado metálico.

25 El compuesto de paladio utilizado para preparar
el catalizador no se halla especialmente limitado, aunque desde
el punto de vista de precio de coste, sea preferible utilizar un
halogenuro de paladio, tal como cloruro de paladio, una sal de
ácido orgánico, tal como acetato de paladio, nitrato de padrio,
30 óxido de paladio, etc. Sin embargo, pueden utilizarse por su-
puesto otros compuestos de paladio, por ejemplo cloruro de pa-
ladio y de sodio, sulfato de paladio y de sodio, etc.

5 En general, la concentración de paladio en el soporte es, con preferencia entre los límites de 0,1 a 20% en peso, aunque puede modificarse en gamas más amplias. Incluso para una concentración inferior a 0,1% en peso, se desarrolla la reacción y, además, incluso en el caso de una concentración superior a 20% en peso, puede realizarse la presente reacción.

10 Igualmente, el compuesto de antimonio, el compuesto de bismuto, el compuesto de telurio y el compuesto de selenio, que son otros compuestos utilizados para preparar el catalizador, no están especialmente limitados, pero pueden utilizarse halogenuros, nitratos, sulfuros, óxidos y diversos otros compuestos. Por ejemplo, a título de producto típico, existe un halogenuro tal como el cloruro de antimonio, el cloruro de bismuto, el cloruro de telurio (II), el cloruro de telurio (IV), el cloruro de selenio (II), y el cloruro de selenio (IV), un óxido tal como óxido de antimonio, óxido de bismuto, óxido de telurio (VI) y óxido de selenio, y el nitrato de bismuto, el sulfuro de antimonio, el sulfuro de bismuto, el ácido telúrico, el ácido ortotelúrico, el ácido selenico, el sulfito de telurio, el cloruro de selenilo, etc. Si se desea, puede también emplearse antimonio metálico, bismuto metálico, telurio metálico y selenio metálico.

15 Aunque la cantidad de antimonio y/o de bismuto sustentada sobre el soporte sea eficaz en una amplia gama, en general se prefieren los límites de 0,03 a 30% en peso.

25 Generalmente, la relación entre el antimonio y/o el bismuto por una parte y el paladio por otra parte en el catalizador es con preferencia de 0,01 a 10 átomos-gramos de antimonio y de bismuto en total por un átomo gramo de paladio. En particular, la cantidad total de antimonio y de bismuto es con preferencia 30 0,1 a 5 átomos-gramos por un átomo-gramo de paladio.

La cantidad de telurio y/o de selenio sustentado

5 en el soporte es eficaz en una amplia gama, aunque la gama de 0,01 a 30% en peso sea generalmente preferible. La relación entre el telurio y/o el selenio por una parte y el paladio por otra parte en el catalizador es de ordinario, con preferencia, 0,01 a 10 átomos-gramos de telurio y de selenio en total por 1 átomo-gramo de paladio. En particular, la cantidad total de telurio y de selenio es preferentemente de 0,05 a 5 átomos-gramos por 1 átomo-gramo de paladio.

10 El soporte utilizado para la preparación del catalizador no se halla limitado. El carbono activo, el gel de sílice, la mezcla sílice-alúmina, la arcilla, la bauxita, la magnesia, la tierra de diatomeas, la piedra pómez, etc. son preferibles como soportes típicos.

15 Cuando carbono activo utilizado como soporte es tratado con preferencia con oxidante apropiado, se aumenta aún más la actividad catalítica y se puede producir, con un rendimiento elevado y una gran selectividad, un diéster no saturado de glicol que contenga los grupos aciloxi provistos en cada extremo de dobles enlaces conjugados del dieno que sirve de material de partida. El oxígeno, el aire, el anhídrido carbónico, el vapor de agua, el ácido nítrico, una solución de ácido clórico, diversos tipos de perhidroxiácidos, de perácidos, etc. son apropiados como oxidantes. El tratamiento por oxidación del carbono activo puede realizarse al mismo tiempo que el paladio y/o al menos uno de los elementos antimonio, bismuto, telurio y selenio son sustentados en un soporte. Por ejemplo, un catalizador que tenga una actividad elevada, de forma parecida al caso en que se utiliza carbono activo previamente oxidado, se obtiene disolviendo un compuesto de paladio y/o el compuesto metálico indicado anteriormente en un oxidante, tal como ácido nítrico, impregnando 25 el carbono activo con la solución resultante y reuciendo después para preparar el catalizador. 30

La reacción del dieno conjugado con el ácido carboxílico según el procedimiento de la presente invención puede realizarse por cualquier tipo de procedimiento, tal como un tipo de lecho fijo, un tipo de lecho fluidizado, un tipo de catalizador en suspensión, etc. Por ejemplo, la reacción puede realizarse fácilmente poniendo en suspensión un catalizador en un medio reaccional, que comprende un ácido carboxílico, e insuflando en el mismo un dieno conjugado y un gas que contenga oxígeno molecular. No es necesario que el gas contenga oxígeno molecular o sea oxígeno puro, sino que puede ser oxígeno diluido con un gas inerte, por ejemplo aire. La cantidad de oxígeno que ha de utilizarse no es crítica, pero convendrá que los gases de alimentación estén fuera de la gama de las composiciones explosivas, y en general, se hallen con preferencia comprendidos en los límites de 1 a 60% en mole con relación a los componentes totales de los gases de alimentación.

La reacción según el procedimiento de la presente invención realiza con preferencia en estado anhidro. Por consiguiente, el agua producida por la reacción se retira con preferencia por cualquier procedimiento. La retirada de agua se realiza muy simplemente haciendo coexistir en el medio reaccional un anhidro del ácido carboxílico que sirve de material de partida. No es preferible el agua en el medio reaccional, puesto que reduce la velocidad de reacción, aunque una cantidad que vaya hasta aproximadamente un 10; en peso de agua no lo afecta de manera desfavorable. La presencia de una cantidad aún mayor de agua está permitida a expensas de la velocidad de reacción.

Además de los ácidos carboxílicos y de los anhídridos de ácidos descritos anteriormente, puede existir en el medio reaccional un carboxilato de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos tales como litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, etc., o un disolvente orgánico inerte con vistas a la reac

ción, por ejemplo hidrocarburos saturados, ésteres, etc. La cantidad de material de partida formada de ácido carboxílico es con preferencia superior al 50%, basándose en el peso del medio reaccional.

5 La reacción se realiza de ordinario a una temperatura superior a 20°C. Considerando la velocidad de reacción y la producción de subproductos, el intervalo preferible de temperaturas reaccionales es de 60 a 180°C. La presión de reacción no es crítica pero la reacción se realiza de ordinario bajo la
10 presión atmosférica o superior a la presión atmosférica, alcanzando hasta 100 Kg/cm². Por supuesto, puede realizarse bajo una presión aún más elevada.

 Tal como se describe anteriormente en detalle, según el procedimiento de la presente invención, pueden obtenerse
15 una conversión notablemente aumentada u una selectividad superior para el producto deseado en la reacción de preparación de un diés-
ter no saturado de glicol a partir de un dieno conjugado, por comparación con procedimientos de la técnica anterior. Igualmente,
20 el procedimiento de la presente invención es extremadamente ventajosamente como procedimiento industrial para fabricar un diés-
ter no saturado de glicol, puesto que la pérdida de compuesto catalítico costoso puede limitarse a un valor nulo, siendo además fácil el post-tratamiento para retirar el producto deseado.

 La presente invención se ilustrará además en detalle por los ejemplos siguientes que solo se dan a título de ilustración y no de limitación.
25

 Los términos utilizados en los ejemplos se definen como sigue:

3,4-DAB : 3,4-diacetoxi-1-buteno;

1,4-DAB : 1,4-diacetoxi-2-buteno;

30

t-1,4-DAB : trans-1,4-diacetoxi-2-buteno;
c-1,4-DAB : cis-1,4-diacetoxi-2-buteno;
1,3-DAB : 1,3-diacetoxibuteno.

5 Cada isómero de diacetoxibuteno presenta en las
tablas, tras haber sido separado, por cromatografía en fase ga-
seosa, ha sido analizado por espectro en el infrarrojo y espectro
de resonancia magnética nuclear y, además, se ha identificado con
firmando la similitud del diacetoxibutano, obtenido por hidroje-
nación de este producto, con una muestra de identificación espe-
cialmente sintetizada, desde el punto de vista de tiempo de reten-
10 ción en la cromatografía en fase gaseosa, y por análisis elemen-
tales.

EJEMPLO 1

15 Se disuelven 50 moles de cloruro de paladio y 15
moles de cloruro de antimonio en 85 ml de ácido clorhídrico 12 N
y se agregan 50 g de carbono activo, que se pasan por el tamiz
cuya abertura de malla se halla comprendida entre 0,595 mm y
0,450 mm (30 a 60 grados de malla), secándolo lentamente al baño
20 maría. Después de secada, la materia pesaba 60 g. Se han toma-
do 12 g de materia seca (que contenían 10 moles de paladio metá-
lico y 3 moles de antimonio metálico) y se han secado completa-
mente en una corriente de nitrógeno gaseosos a 200°C durante 2
horas, y se han reducido a continuación en una corriente de ni-
trógeno gaseoso, saturado de metanol, a la temperatura ambiente,
25 a 200°C durante 2 horas, y además, a 400°C durante 1 hora para
preparar un catalizador.

30 Este catalizador se ha colocado con 2,7 moles de
ácido acético glacial, 0,5 mol de anhídrico acético y 20 moles
de acetato de litio en autoclave que posee un volumen de 300 ml,
constituido por vidrio y provisto de un termómetro, de un agita-
dor y de una abertura para la insuflación de gases, y se ha insu-

5 flado en el mismo butadieno y oxígeno en la proporción respecti-
va de 55 moles por hora a 80°C durante 4 horas para la reacción.
Después de enfriado, el producto reaccional ha sido filtrado
para retirar el catalizador y el filtrado ha sido concentrado has-
ta aproximadamente 50 ml bajo una presión reducida de 500 mm Hg.
Se han agregado 100 ml de agua y, tras tenerlos en reposo toda la
noche, se han extraído tres veces con 100 ml de benceno. Se han
combinado y lavado los extractos una vez con 100 ml de solución
acuosa saturada de bicarbonato sódico y, además, tres veces con
10 100 ml de agua. A continuación, se ha concentrado el extracto
bencénico hasta aproximadamente 20 ml bajo una presión reducida
de 10 mm Hg y se ha sometido el concentrado a cromatografía en
fase gaseosa para determinar los diacetoxibutenos producidos.
Los resultados se hallan presentes en la tabla 1.

15 EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 y 2

Según el mismo procedimiento que en el ejemplo
1, 50 moles de cloruro de paladio han sido sustentados sobre car-
bono activo que pasa por el tamiz cuya abertura de mallas se ha-
lla comprendida entre 0,595 mm y 0,250 mm (30 a 60 grados de ma-
lla) y gel de sílice que pasa por el tamiz cuya abertura de ma-
20 llas se halla comprendida entre 0,595 mm y 0,250 mm, respecti-
vamente, y reducidos para preparar los catalizadores, y se ha
realizado la misma reacción que la descrita en el ejemplo 1 uti-
lizando estos catalizadores. Los resultados se presentan en la
25 tabla 1.

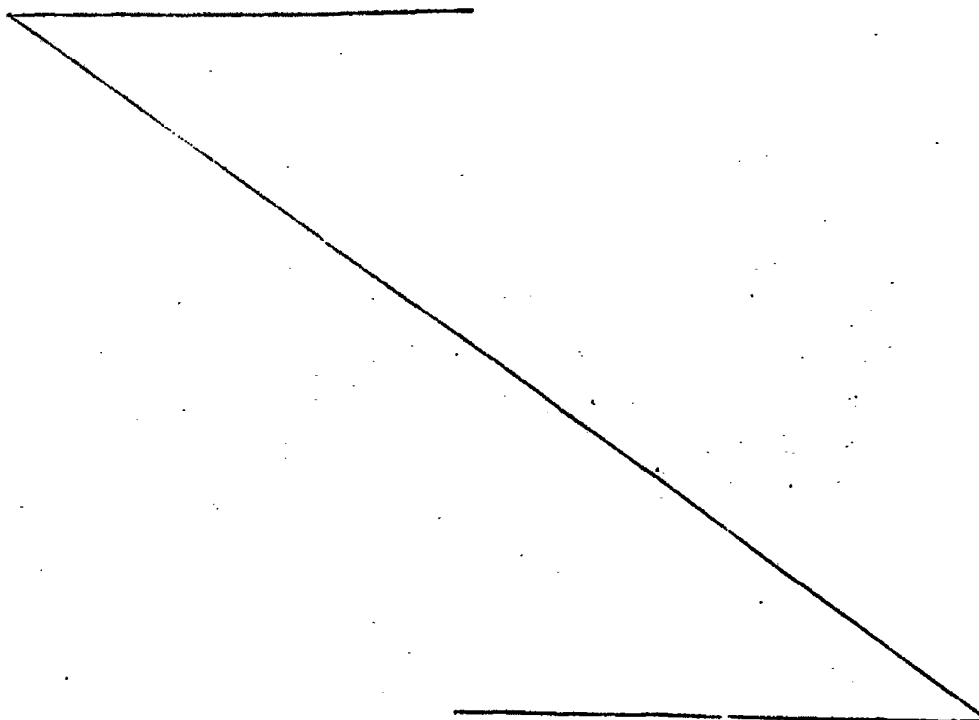
EJEMPLO 2 a 17

3P Según el mismo procedimiento que el descrito en
el ejemplo 1, se han preparado catalizadores con diferentes tipos
de soportes y diferentes cantidades de paladio o de antimonio
sustentadas, y se ha realizado la misma reacción que la que se
describe en el ejemplo 1 utilizando estos catalizadores. Los

Resultados se presentan en la tabla 1.

EJEMPLO 18

5 Se han disuelto 20 moles de cloruro de paladio en 35 ml de ácido clorhídrico 12 N y, tras haber añadido 20 g de carbono activo que han pasado por el tamiz cuya abertura de ma-
llas se halla comprendida entre 0,595 y 0,250 mm, se han evapo-
rado lentamente en seco al baño maría, y, posteriormente, se han
agregado 6 moles de cloruro de antimonio disueltos en 35 ml de
10 ácido clorhídrico 4 N y se han evaporado lentamente en seco al
baño maría. Después de secada, la materia pesó 24 g. Se han to-
mado 12 g de materia seca (contentiva de 10 moles de paladio metá-
lico y 3 moles de antimonio metálico) y se han reducido siguien-
do el mismo método de operación en el ejemplo 1 para preparar
un catalizador, y se ha realizado la misma reacción que en el
15 ejemplo 1 utilizando este catalizador. Los resultados se presen-
tan en la tabla 1.



T A B L A 1

Nº	Soporte	Pd Sb (moles)			
5	Ejemplo compa- rativo 1	Carbono activo que pasa por el tamiz de 0,595 mm - 0,250 mm	10	0	
	Ejemplo compa- rativo 2	Gel de sílice que pasa por el tamiz de 0,595 mm - 0,250 mm	10	0	
10	Ejemplo 1	Carbono activo que pasa por el tamiz de 0,595 mm - 0,250 mm	10	3	
	Ejemplo 2	"	5	1,5	
	Ejemplo 3	"	2	0,6	
	Ejemplo 4	"	5	5	
	Ejemplo 5	"	5	10	
	15	Ejemplo 6	"	10	3
		Ejemplo 7	"	5	1,5
	20	Ejemplo 8	Carbono activo que pasa por el tamiz de al menos 0,074	10	3
Ejemplo 9		Gel de sílice que pasa por el tamiz de 0,595 mm - 0,250 mm	10	3	
Ejemplo 10		"	10	1	
Ejemplo 11		"	10	10	
Ejemplo 12		"	5	3	
Ejemplo 13		"	2	3	
25		Ejemplo 14	Alúmina que pasa por el tamiz de 0,595 mm - 0,250 mm	10	3
	Ejemplo 15 * 1	Carbono activo que pasa por el tamiz de 0,595 mm - 0,250 mm	10	3	
	Ejemplo 16 * 2	"	10	3	
	Ejemplo 17 * 3	"	10	3	
	30	Ejemplo 18	"	10	3

T A B L A 1

Nº	Tiempo de reacción (h)	Producto (moles)				
		3,4-DAB	t-1,4-DAB	c-1,4-DAB		
5	Ejemplo comparativo 1	6	0,6	2,7	0	
	Ejemplo comparativo 2	6	0,2	2,7	0	
10	Ejemplo 1	4	4,2	10,0	2,6	
	" 2	4	1,9	5,4	0,7	
	" 3	4	1,6	3,8	0,6	
	" 4	4	4,9	10,0	2,7	
	" 5	4	3,1	8,4	2,5	
	" 6	6	5,7	14,5	2,4	
	15	" 7	6	3,4	9,7	2,9
		" 8	6	8,3	14,0	3,8
		" 9	6	3,2	13,5	3,0
		" 10	6	1,0	4,8	0,6
20	" 11	6	4,1	19,3	2,5	
	" 12	6	2,4	7,4	2,2	
	" 13	6	2,2	5,1	1,6	
	" 14	6	2,1	4,0	0,2	
	" 15 * 1	6	3,8	8,7	2,4	
	" 16 * 2	4	3,1	11,4	3,6	
	25	" 17 * 3	4	6,0	18,5	3,3
		" 18	4	5,2	11,8	3,6

Nota: La cantidad de catalizador utilizada es 11 - 12 g.
Las cantidades de paladio y de antimonio sustentadas se indican en la tabla

- # 1 La reacción se ha conducido sin agregar acetato de litio.
- # 2 La reacción se ha conducido utilizando acetato de sodio para reemplazar el acetato de litio.
- # 3 La reacción se ha conducido utilizando 3,7 moles de ácido acético glacial para reemplazar la mezcla ácido acético glacial - anhídrido acético.

EJEMPLO 19

25 ml de catalizador (15,0 g de catalizador que contenían 11 moles de paladio metálico y 3,3 moles de antimonio metálico sustentados en carbono activo que pasaban por un tamiz de abertura de malla comprendida entre 0,595 mm y 0,250 mm), preparados por el mismo método de realización que en el ejemplo 1, fueron vertidos en un tubo de reacción (de vidrio) de un diámetro interior de 12 mm y se hizo pasar a través, en la proporción de 25 ml/h, una solución de mezcla ácido acético glacial - anhídrido acético (1 : 3 en peso) en la cual fué disuelto acetato de sodio según una concentración de 2 moles/l, y se hace pasar butadieno y oxígeno en la proporción respectiva de 50 moles/h para realizar una reacción en continuo, a la temperatura reaccional de 80°C.

Los productos obtenidos, por hora, tras cierto periodo de tiempo después de haber comenzado la reacción, se presentan en la tabla 2.

EJEMPLO 20

Se ha realizado la reacción de la misma forma que en el ejemplo 19, salvo que se ha utilizado una solución de ácido glacial en la cual se ha disuelto acetato de sodio según una concentración de 2 moles/l en lugar de la solución formada por

la mezcla ácido acético glacial - anhídrico acético. Los resultados se presentan en la tabla 2.

EJEMPLO 21

5 Se ha realizado la reacción de la misma forma que en el ejemplo 20, utilizando 25 ml de catalizador que contenía 5 moles de paladio metálico y 5 moles de antimonio metálico, sustentados en un soporte formado por carbono activo. Los resultados se presentan en la tabla 2.

EJEMPLO 22

10 Se ha realizado la reacción de la misma forma que en el ejemplo 19, salvo que se ha utilizado el catalizador empleado en el ejemplo 21 y que se ha hecho pasar ácido acético glacial en la proporción de 25 ml/h. Los resultados se presentan en la tabla 2.

EJEMPLO 23

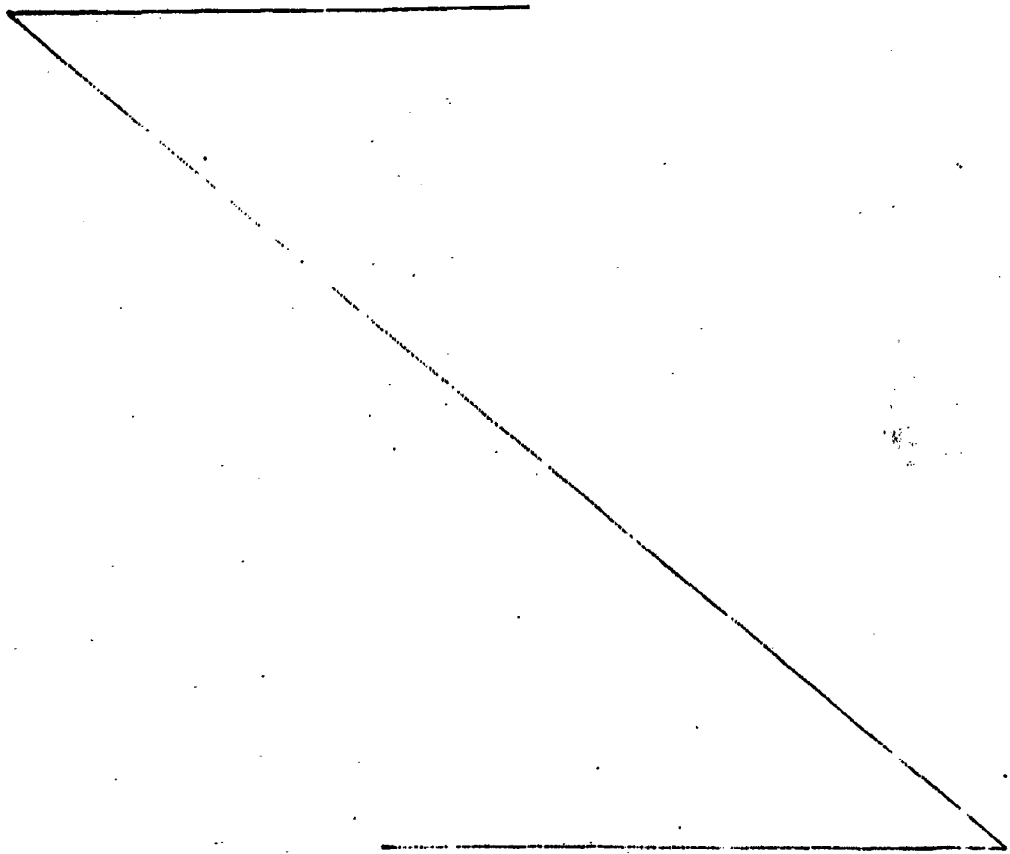
15 Se han disuelto 0,8 mol de cloruro de paladio y 0,8 mol de cloruro de antimonio en 20 ml de ácido clorhídrico 12 N. Se han agregado 10 g de carbono activo que pasan por un tamiz cuya abertura se halla comprendida entre 0,595 mm y 0,250 mm y se han evaporado lentamente en seco al baño maría y a continuación se han secado completamente haciendo pasar una corriente de nitrógeno gaseoso a 200°C durante 2 horas. Después se ha sumergido la materia seca en una solución acuosa de sosa cáustica 1 N y se ha agregado lentamente, con agitación, 5 ml de una solución acuosa de hidrazina al 80%. Tras haberla dejado reposar a temperatura ambiente durante 20 horas, se ha separado por filtración el carbono activo que sustenta los componentes catalíticos; se ha lavado el filtrado con agua hasta que los lavados han sido completamente neutros y se ha secado al baño maría a 100°C durante 20
25
30 te 3 horas y después secado en un corriente de nitrógeno gaseoso-

so a 150°C durante 3 horas.

5 La reacción ha sido llevada a cabo de la misma forma que en el ejemplo 22 utilizando el catalizador (que contenía 0,8 mol de paladio metálico y 0,8 mol de antimonio metálico) así preparado. Los resultados se presentan en la tabla 2.

EJEMPLO 24

10 Se han reducido cloruro de paladio y cloruro de antimonio sustentados sobre carbono activo por la misma forma de realización que en el ejemplo 23 en una corriente de hidrógeno gaseoso a 300°C durante 10 horas para preparar un catalizador. Se ha realizado la reacción de la misma forma que en el ejemplo 23 utilizando el catalizador. Los resultados están presentes en la tabla 2.



T A B L A 2

	Ejemplo nº	Pd	Sb (moles)	tiempo total de reacción (horas)
5	19	11	3,3	24 60 80 100
10	20	11	3,3	25 50 85 100
15	21	5	5	20 30 60 90
20	22	5	5	25 50 70 90
25	23	0,8	0,8	14 24 33
	24	0,8	0,8	13 22 35

T A B L A 2

Ejemplo nº	Producto (moles/h)		
	3,4-DAB	t-1,4-DAB	c-1,4-DAB
5			
19	0,12 0,12 0,11 0,10	0,49 0,51 0,54 0,50	0,14 0,16 0,16 0,14
10			
20	0,13 0,12 0,11 0,11	0,59 0,59 0,55 0,52	0,18 0,18 0,16 0,16
15			
21	0,26 0,26 0,25 0,21	1,56 1,63 1,60 1,65	0,37 0,32 0,33 0,33
20			
22	0,30 0,30 0,28 0,28	1,88 1,84 1,94 1,90	0,46 0,45 0,44 0,43
25			
23	0,16 0,12 0,09	0,67 0,52 0,40	0,16 0,11 0,09
30			
24	0,50 0,23 0,11	1,47 0,75 0,40	0,34 0,20 0,10

EJEMPLO 25

5 Se ha preparado un catalizador sobre carbono activo por el mismo método operativo que en el ejemplo 1, utilizando 25 moles de cloruro de paladio y 25 moles de nitrato de bismuto, y la reacción ha sido realizada de la misma forma que en el ejemplo 1 utilizando un catalizador para obtener 3,0 moles de 2,4-DAB, 8,1 moles de t-1,4-DAB y 0,9 mol de c-1,4-DAB.

EJEMPLO 26

10 Se han disuelto 5 moles de cloruro de paladio y 5 moles de bióxido de telurio en 40 ml de ácido clorhídrico 6 N, y 10 g de carbono activo que pasaron por un tamiz con abertura comprendida entre 0,841 mm y 0,297 mm (25 a 50 grados de malla) han sido agregados y lentamente evaporados en seco al baño maría. Tras secado ulterior haciendo pasar una corriente de nitrógeno
15 gaseoso a 150°C durante 2 horas, se ha reducido la materia haciendo pasar una corriente de nitrógeno gaseoso, saturado de metanol a temperatura ambiente en la proporción de 1 l/mm a 200°C durante 2 horas, y, además, a 400°C durante 1 hora para preparar un catalizador.

20 Este catalizador ha sido colocado con 3,62 moles de ácido acético glacial en un autoclave de un volumen de 300 ml, formado de vidrio y provisto de un termómetro, de un agitador y de una abertura para insuflación de gas, habiéndose insuflado en
25 la misma butadieno y oxígeno en una proporción respectiva de 55 moles/h a 85°C durante 4 horas para la reacción. Después de enfriado, se ha filtrado el producto para retirar el catalizador y se ha concentrado el filtrado hasta aproximadamente 20 ml a una presión reducida de 50 mm Hg. Se ha sometido el concentrado a
30 cromatografía en fase gaseosa para determinar los diacetoxibutenos producidos. Los resultados se presentan en la tabla 3.

EJEMPLO 27 a 30

5 Según el procedimiento que se describe en el ejemplo 26, se han preparado catalizadores diferentes desde el punto de vista de tipo de soporte y cantidad de telurio sustentada, y la reacción ha sido realizada de la misma forma que en el ejemplo 26 utilizando el catalizador. Los resultados se presentan en la tabla 3.

EJEMPLO 31 y 32

10 Se ha preparado un catalizador por el procedimiento descrito en el ejemplo 26, salvo que se ha utilizado bióxido de selenio en lugar de bióxido de telurio, y la reacción ha sido realizada de la misma forma que en el ejemplo 26 utilizando el catalizador. Los resultados se presentan en la tabla 3.

EJEMPLO 33

15 10 g de carbono activo que pasaron por un tamiz cuya abertura de mallas estaba comprendida entre 0,841 mm y 0,297 mm (20 a 50 grados de malla) han sido calentados durante 6 horas, con reflujo, con 100 ml de una solución acuosa de ácido nítrico al 15%, y, tras haberlo dejado enfriar, se ha lavado con agua hasta resultar neutra el agua de lavado, secándolo posterior-
20 mente a presión reducida. A continuación, según el procedimiento descrito en el ejemplo 26, se han sustentado 5 moles de cloruro de paladio y 0,75 mol de bióxido de telurio sobre carbono activo, así pretratado por oxidación, para preparar un cataliza-
25 dor. La reacción ha sido realizada de la misma forma que en el ejemplo 26 utilizando el catalizador. Los resultados se presentan en la tabla 3.

EJEMPLO 34

30 2 moles de nitrato de paladio y 0,3 mol de bióxido

T A B L A 3

Ejemplo nº	Soporte		Pd	Te	Se
	Clase o tipo	g			
26	Carbono activo con grado de criba de 0,841 mm - 0,297 mm	10,0	5	5	0
27	"	10,0	5	1,5	0
28	"	10,0	5	0,75	0
29	-Al ₂ O ₃ esférico de 2 mm de diámetro	10,0	5	0,75	0
30	Carbono activo con grado de criba de al menos 0,074 mm	4,0	5	0,75	0
31	Carbono activo con grado de criba de 0,841 mm - 0,297 mm	10,0	5	0	1,5
32	"	10,0	5	0	0,75
33	Carbono activo tratado por ácido nítrico que pasa por tamiz de 0,841 mm - 0,297 mm	10,0	5	0,75	0
34	"	4	2	0,3	0
35	Carbono activo con grado de criba de 0,841 mm - 0,297 mm	4	2	0,3	0

25

5
10
15
20
25

Ejemplo Nº	Producto (moles)			
	3,4-DAB	1,3-DAB	c-1,4-DAB	t-1,4-DAB
26	1,61	0,93	2,75	7,40
27	6,41	1,52	5,26	38,30
28	7,36	0,97	4,20	42,58
29	0,20	0,43	0,06	1,32
30	5,08	0,62	10,69	40,99
31	2,27	1,17	2,03	16,00
32	2,04	1,30	1,94	14,11
33	8,70	traza	43,30	66,40
34	9,29	0,16	15,02	70,66
35	3,25	0,30	2,74	21,25

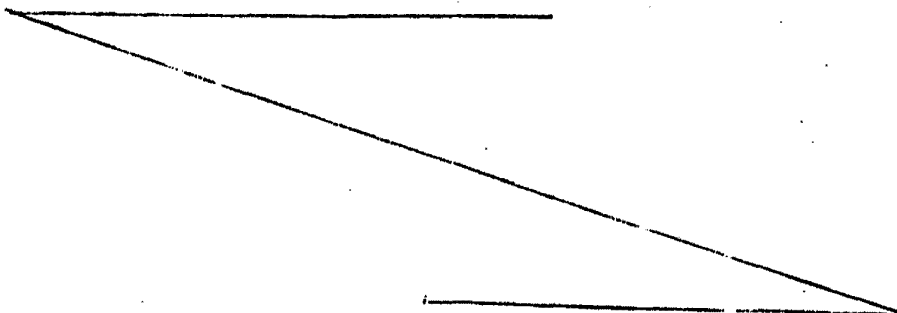
EJEMPLO 36

Un catalizador que contenía 5 moles de paladio y 0,75 mol de telurio sustentados sobre 10 g de carbono activ, preparado según el procedimiento que se describe en el ejemplo 26, ha sido introducido con 200 ml de ácido acético en un autoclave de un volumen de 300 ml y provisto de un tipo de medio de agitación rotativo por inducción, y, tras haber reemplazado la atmósfera del autoclave por nitrógeno, se han introducido 203

moles de butadieno por destilación y después se ha agregado nitrógeno hasta que la presión total ha ascendido a 3 Kg/cm². El autoclave ha sido caldeado hasta 80°C habiéndose bombeado nitrógeno para elevar la presión total hasta 9 Kg/cm². Por otra parte, se ha introducido en un dispositivo de acumulación de presión de oxígeno hasta una presión de 100 Kg/cm², uniéndose este dispositivo al autoclave por medio de un aparato de presión constante regulado a la presión de 10 Kg/cm², y se ha suministrado oxígeno al autoclave hasta que la presión parcial ha sido de 1 Kg/cm². Tras haberse realizado la reacción, se ha templado el autoclave rápidamente, y, tras haber separado el catalizador del contenido por filtración, se ha analizado el producto. Los resultados se presentan en la tabla 4.

EJEMPLO 37 a 44

Utilizando el mismo catalizador que el empleado en el ejemplo 27, se ha realizado la reacción con diferentes cantidades de butadieno introducidas, diferentes temperaturas reaccionales, diferentes tiempos de reacción o diferentes presiones parciales de oxígeno. En el caso en que se ha modificado la presión parcial de oxígeno, ha sido controlada por nitrógeno gaseoso para que el oxígeno en la fase gaseosa tenga una concentración de un 10%. Los resultados se presentan en la tabla 4. En todos los casos, la selectividad del butadieno que ha reaccionado para los diacetoxibutnos era superior a 96%, siendo muy ligera la cantidad de anhídrido carbónico producida.



T A B L A 4

5

10

15

20

25

30

Ejemplo nº	Butadieno introducido, moles	Presión parcial de oxígeno, 2^{-} Kg/cm ²	Tiempo de reacción h	Temperatura de reacción °C	Porcentaje de conversión del butadieno, %
36	203	1	1	80	11,6
37	196	2	1	80	13,6
38	166	3	1	80	22,5
39	213	4	1	80	19,3
40	209	2	1	100	27,8
41	207	2	1	60	5,9
42	196	2	1	90	24,3
43	187	2	2	80	31,0
44	192	2	4	80	37,3

Ejemplo nº	Producto (moles)			
	3,4-DAB	1,3-DAB	c-1,4-DAB	t-1,4-DAB
36	2,79	0,17	2,56	16,92
37	3,00	0,39	2,83	19,24
38	4,10	0,54	4,35	27,78
39	4,71	0,42	4,37	29,98
40	4,77	3,45	4,65	32,59
41	1,42	0,22	1,45	8,56
42	5,32	0,46	4,63	34,81
43	6,60	0,53	5,58	43,14
44	4,57	0,34	7,98	55,67

EJEMPLO 45

Se han disuelto 5 moles de cloruro de paladio en 20 ml de ácido clorhídrico 6 N, y se han agregado 380 ml de agua. Se ha añadido a esta solución 30 ml de amoníaco para preparar una solución acuosa de sal de complejo aminado del paladio. 12 g de carbono activo correspondiente a una finura de malla comprendida entre 0,841 mm y 0,297 mm, sometidos a un pretratamiento de oxidación según el procedimiento descrito en el ejemplo 33, han sido sumergidos en esta solución que, tras haber sido dejada en reposo a temperatura ambiente durante una semana, se ha filtrado y, después de lavada con agua, se ha secado a presión reducida al baño maría y secada de nuevo en una corriente de nitrógeno gaseoso a 150°C durante 2 horas. Por otra parte, se ha disuelto 1,8 mol de bióxido de telurio en 10 ml de ácido clorhídrico 4 N y se ha agregado 30 ml de amoníaco y además 30 ml de agua. El catalizador de paladio preparado previamente ha sido sumergido en esta solución, y después de haberlo dejado reposar a temperatura ambiente durante una semana se ha filtrado y luego, tras lavarlo con agua, ha sido secado a presión reducida al baño maría y secado otra vez en una corriente de nitrógeno gaseoso a 150°C durante 2 horas. A continuación, se ha reducido en una corriente de hidrógeno a 200°C durante 2 horas y otra vez a 300°C durante 1 hora para preparar un catalizador. 25 ml de catalizador (que contenía 3 moles de paladio y 0,9 mol de telurio) así preparado han sido vertidos en un tubo de reacción de un diámetro interior de 12 ml, formado de vidrio, y se han hecho pasar a través del ácido acético en una proporción de 25 ml/h e igualmente se ha hecho pasar butadieno y oxígeno en la proporción respectiva de 50 moles/h para realizar la reacción en continuo, a la temperatura reaccional de 80°C. Los productos obtenidos por hora, después de cierto periodo de tiempo tras haber comenzado la reacción, se presentan en la tabla 5.

EJEMPLO 46

5 Una solución de 1,8 mol de bióxido de telurio disuelto en 10 ml de ácido clorhídrico 4 N ha sido agregada a la solución acuosa de complejo aminado de paladio, preparado según el procedimiento descrito en el ejemplo 45. Se ha sumergido 12 g de carbono activo en esta solución mezclada, se han filtrado, se han secado y se han reducido de la misma forma que en el ejemplo 45 para preparar un catalizador. Utilizando este catalizador, se ha realizado la reacción de la misma forma que en el ejemplo 45. Los resultados se presentan en la tabla 5.

10

T A B L A 5

Ejemplo nº	Pd (moles)	Te	Tiempo total de reacción (horas)
15 45	3	0,9	7
			15
			22
20 46	3	0,9	7
			14
			21
			29

Ejemplo nº	Producto (moles/hora)			
	3,4-DAB	1,3-DAB	C-1,4-DAB	t-1,4-DAB
5	0,75	0,02	0,94	6,27
	0,56	0,02	0,72	4,29
	0,43	0,01	0,62	3,50
10	0,96	0,02	1,12	8,20
	0,67	0,01	0,90	5,95
	0,61	0,01	0,80	5,11
	0,48	0,01	0,68	4,08

EJEMPLO 47

5 moles de cloruro de paladio, 5 moles de tricloruro de antimonio y 1,5 mol de bióxido de telurio han sido disueltos en 40 ml de ácido clorhídrico 6 N, y 10 g de carbono activo con un grado de finura de malla de entre 0,481 mm y 0,247 mm han sido agregados y secados lentamente al baño maría. Todo ello se ha secado completamente en una corriente de nitrógeno gaseoso a 150°C durante 2 horas y se ha reducido a continuación haciendo pasar nitrógeno gaseoso, saturado de metanol a temperatura ambiente, en la proporción de 1 l por minuto a 100°C durante 2 horas y después a 400°C durante 1 hora para preparar un catalizador. Este catalizador ha sido colocado, con 3,62 moles de ácido acético glacial, en un autoclave de un volumen de 300 ml formado de vidrio y provisto de un termómetro, de un agitador y de una introducción de gas, y se ha insuflado butadieno y oxígeno en la proporción respectiva de 55 moles por hora a 85°C para una reacción durante 4 horas. Después de enfriamiento, se ha filtrado el producto reaccional para retirar

5 catalizador y se ha concentrado el filtrado hasta aproximadamente 20 ml a presión reducida de 50 mm Hg. Se ha sometido el concentrado a cromatografía en fase gaseosa para determinar los diacetoxibutenos producidos. Igualmente, se ha retirado una parte del producto y se ha analizado el paladio disuelto. Los resultados se presentan en la tabla 6.

EJEMPLOS 48 a 53

10 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 47, se han combinado cloruro de paladio y una o dos clases de productos constituidos por tricloruro de antimonio, nitrato de bismuto, bióxido de telurio y bióxido de selenio para preparar catalizadores. Se ha realizado la reacción de la misma forma que en el ejemplo 47 utilizando los catalizadores. Los resultados se presentan en la tabla 6.

15 T A B L A 6

Ejemplo nº	Metal sobre soporte ³⁶ 1 (moles)					Producto (moles)		
	Pd	Sb	Bi	Te	Se	3,4-DAB	1,3-DAB	1,4-DAB
20 47	5	5	0	1,5	0	3,2	0,3	20,0
48	5	5	0	0	0	4,6	0,3	12,7
49	5	0	5	0	0	2,9	0,2	9,0
50	5	1,5	0	0,75	0	4,0	0,7	21,1
51	5	0,75	0	0,75	0	3,0	0,6	21,1
25 52	5	5	0	0	1,5	3,3	0,5	15,8
53	5	0	5	1,5	0	2,8	0,2	9,9

Ejemplo nº	$\frac{1,4\text{-DAB}}{3,4\text{-DAB}}$ + 1,3-DAB	Cantidad de Pd diluida (mg/l de producto líquido)	
5	47	5,7	0,5
	48	2,6	28
	49	2,9	6
	50	5,8	0,5
	51	5,9	0,5
10	52	4,2	0,5
	53	3,3	0,5

* La cantidad de soporte utilizada es de 10 g y las cifras representan la cantidad de metal sustentada.

EJEMPLOS 54 a 56

25 ml de catalizador sustentado en un soporte que pasaba por un tamiz con finura de malla entre 0,841 y 0,297 mm y que contenía 5 moles de paladio metálico y 5 moles al menos de metales constituidos por antimonio, telurio y selenio, según el procedimiento descrito en el ejemplo 47, han sido vaciados en un tubo de reacción de un diámetro interior de 12 mm formado de vidrio; se ha hecho pasar a través ácido acético gracial en la proporción de 25 ml/h y se ha hecho igualmente pasar butadieno y oxígeno en la proporción respectiva de 50 moles/h para realizar la reacción en continuo a la temperatura reaccional de 80°C.

La cantidad de producto obtenida por hora, tras cierto periodo de tiempo después de haber comenzado la reacción, y la cantidad de paladio diluida en el producto líquido

se presentan en la tabla 7.

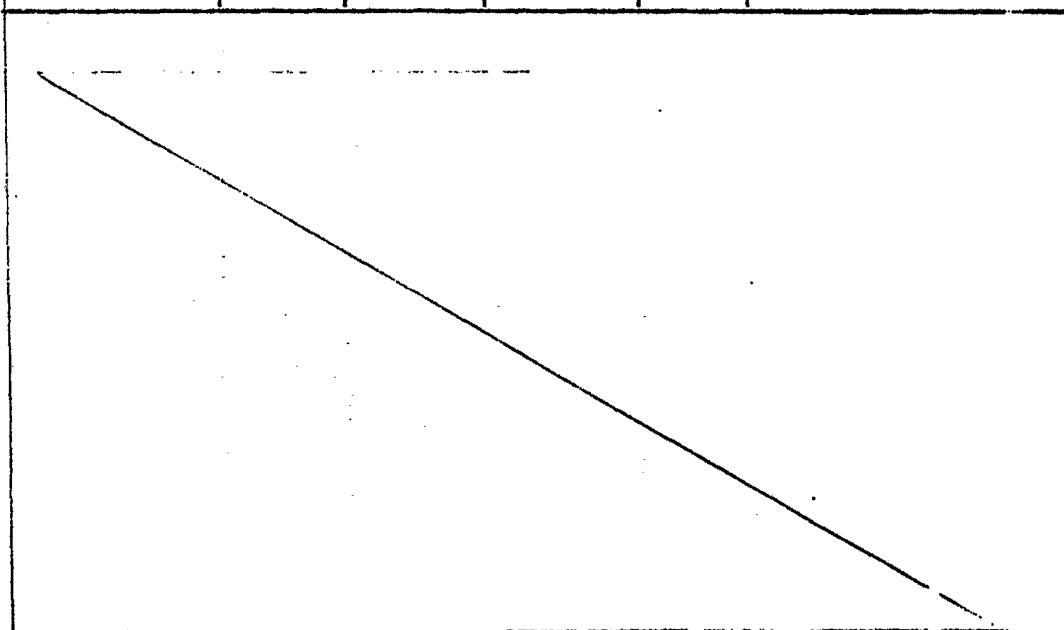
T A B L A 7

Ejemplo nº	Metal sobre el soporte (moles)				Tiempo total de reacción (horas)
	Pd	Sb	Te	Se	
54	5	5	0	0	20
					50
					100
55	5	5	5	0	20
					50
					100
56	5	5	0	5	10
					20

5

10

15



Ejemplo nº	Producto (moles/h)			1,4-DAB	Cantidad de Pd diluido (mg/l de -- producto líquido)	
	3,4-DAB	1,3-DAB	1,4-DAB	3,4-DAB + 1,3-DAB		
5						
	54	0,26	0,08	1,95	5,7	25
		0,24	0,08	2,29	7,1	22
		0,23	0,09	2,28	7,1	20
10						
	55	0,38	0,03	3,64	8,9	0
		0,25	0,02	2,55	9,4	0
		0,24	0,02	2,33	9,0	0
15						
	56	0,07	0,01	0,58	7,3	0
		0,07	0,01	0,58	7,3	0

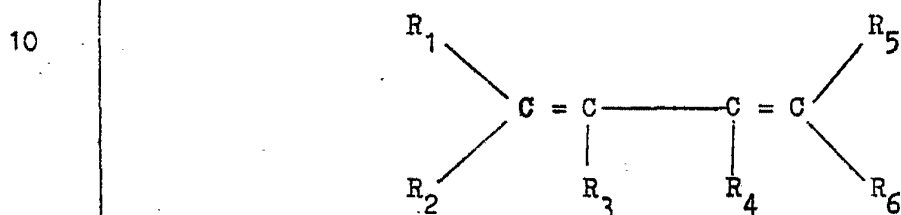
La presente invención no se limita a los ejemplos de realización que acaban de describirse, sino que es por el contrario susceptible de variantes y de modificaciones que resultarán evidentes para el experto en la técnica.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse 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

5 1. Procedimiento de preparación de diésteres no saturados, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un dieno conjugado, un ácido carboxílico y oxígeno en presencia de un catalizador sólido que comprende paladio y al menos un elemento escogido entre antimonio, bismuto, telurio, y selenio.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el dieno conjugado posee la fórmula general:



15 en la cual R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_6 pueden ser semejante o diferentes, y cada uno representa hidrógeno o un grupo alquilo que posee a 6 átomos de carbono.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el dieno conjugado es butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno o piperileno.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido carboxílico es un ácido carboxílico alifático, aromático o alicíclico que tiene 2 a 20 átomos de carbono.

25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el ácido carboxílico es ácido acético, ácido propiónico o ácido butírico.

5 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se prepara disponiendo sobre un soporte un compuesto de paladio y al menos un compuesto seleccionado entre un compuesto de antimonio, un compuesto de bismuto, un compuesto de telurio y un compuesto de selenio, y reduciendo después estos compuestos colocados sobre un soporte con un reductor.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el soporte es carbono activado.

10 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el carbono activado es pretratado con un oxidante.

15 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador comprende paladio y antimonio, o paladio y bismuto, o paladio y telurio, o paladio y selenio.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador comprende paladio, telurio y antimonio o bismuto.

20 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador comprende paladio, selenio y antimonio o bismuto.

25 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se sustentan sobre el soporte 0,1 a 20% en peso de paladio y al menos cierta cantidad de metal seleccionado entre 0,03 a 30% en peso de antimonio, 0,03 a 30% en peso de bismuto, 0,01 a 30% en peso de telurio y 0,01 a 30% en peso de selenio.

13. Procedimiento según la reivindicación 1,

...mo porque el catalizador comprende paladio y 0,01 a 10 átomos-gramos de antimonio y de bismuto, en total, o 0,01 a 10 átomos-gramos de telurio y de selenio, en total, por 1 átomo-gramo de paladio.

5 14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador comprende paladio y 0,01 a 10 átomos-gramos de antimonio y de bismuto, en total, por 1 átomo-gramo de paladio y 0,01 a 10 átomos-gramos de telurio y de selenio, en total, por 1 átomo-gramo de paladio.

10 15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura reaccional se encuentra en el intervalo de 60 a 180°C.

15 16. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la producción de diacetoxibuteno se hace reaccionar butadieno, ácido acético y oxígeno en fase líquida, en presencia de un catalizador sólido que comprende paladio, y al menos un elemento seleccionado entre antimonio, bismuto, telurio y selenio.

20 17. Procedimiento según la reivindicaciones 6 y 7.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el carbono activo es tratado por un oxidante.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el oxidante es ácido nítrico.

25 20. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el catalizador comprende paladio y telurio.

21. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el catalizador comprende paladio y selenio.

22. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el catalizador comprende paladio, antimonio y telurio o selenio.

5

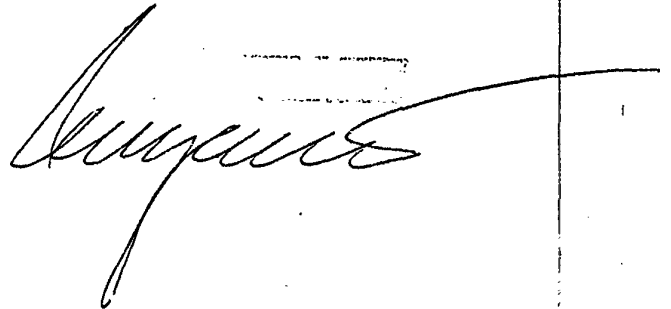
23. Procedimiento de preparación de diésteres no saturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 38 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid

BASF AKTIENGESELLSCHAFT,

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over a faint rectangular stamp. The signature is cursive and extends across the width of the page.