



ESPAÑA

472082

(19) ES	(11) NUMERO 472.082	(10) A1
	(21)	
	(22) FECHA DE PRESENTACION 27-7-1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

5 MAR. 1979

**PATENTE DE INVENCION**

(20) PRIORIDADES: (31) NUMERO 819.733	(32) FECHA 28-7-1977	(33) PAIS EE.UU.
---	-------------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION  
"UN PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION DE ALDEHIDOS Y ACIDOS INSATURADOS"

(71) SOLICITANTE (S)  
THE STANDARD OIL COMPANY  
(File 5024)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Midland Building, Cleveland, Ohio 44115, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)  
Andrew Tytus Guttmann y Robert Karl Grasselli

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ  
(P.-69.444)

jga

1

## FUNDAMENTO DE LA INVENCION

5

10

15

Es conocido el procedimiento de oxidación de olefinas poniendo en contacto las olefinas juntamente con un agente oxidante, con catalizadores de componentes múltiples. Grasselli y Hardman, en la patente de Estados Unidos 3.642.930 describen que ciertos catalizadores complejos a base de hierro, bismuto y molibdeno pueden ser empleados en la oxidación de olefinas para obtener aldehídos y ácidos insaturados. Asimismo, véase la patente de Estados Unidos 4.001.317 y la solicitud de patente serial nº 717.838, presentada el 26 de agosto de 1976, cedida comúnmente, la descripción de la cual se incorpora en esta memoria como anterioridad. Asimismo véase la patente británica 1.437.235, que describe catalizadores a base de óxidos de bismuto y molibdeno, que contienen además por lo menos uno de los metales indio, galio, lantano y aluminio.

20

25

Los catalizadores descritos en estas patentes y solicitudes de patentes son, sin duda, muy deseables para la oxidación de olefinas a aldehído y ácidos insaturados. Desafortunadamente, algunos de estos catalizadores exhiben una estabilidad redox menor que la deseada cuando se someten a condiciones muy enérgicas. Más específicamente, ocasionalmente sucede en una instalación comercial que la cantidad de oxígeno cargada al reactor junto con la alimentación de olefina es o bien mucho mayor o mucho menor que el valor deseado. Cuando esto sucede, se ha encontrado que los catalizadores pueden exhibir una disminución apreciable en actividad catalítica. Esto, como es lógico, es muy desventajoso.

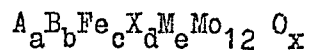
30  
24078

Por consiguiente, es un objeto de la presente in

1. invención proporcionar un procedimiento nuevo para la oxidación catalítica de olefinas a aldehidos y ácidos insaturados que emplea catalizadores que tienen una alta estabilidad redox de tal manera que los catalizadores pueden soportar desviaciones importantes en condiciones redox sin disminución apreciable de actividad catalítica.

#### SUMARIO DE LA INVENCION

Estos y otros objetos se consiguen por la presente invención según la cual se obtienen aldehidos y ácidos insaturados mediante la oxidación en fase vapor de propileno o isobutileno con oxígeno molecular a una temperatura de aproximadamente 200° a 600°C en presencia de un catalizador representado por la siguiente fórmula:



15 en la que A es metal alcalino, talio, plata o mezclas de los mismos;

en la que B es cobalto, níquel, zinc, cadmio, berilio, calcio, estroncio, bario, radio o mezclas de los mismos;

20 X es Bi, Te o mezclas de los mismos; y

en la que M se selecciona entre uno al menos de:

(1) Cr + W, Ge + W, Mn + Sb, Cr + P, Ge + P, Cu + W, Cu + Sn, Mn + Cr, Pr + W, Ce + W, Sn + Mn, Mn + Ge o combinaciones de los mismos;

25 (2) Cr, Sb, Ce, Pb, Ge, B, Sn, Cu o combinaciones de los mismos; y

(3) Mg + P, Mg + Cu, Mg + Cr, Mg + Cr + W, Mg + W, Mg + Sn, o combinaciones de los mismos; y además

en donde  $0 \leq a \leq 5$ ,  $0 \leq b \leq 20$ ,  $0 \leq c \leq 20$ ,  $0 \leq d$

1  $\leq 20$ ,  $0,01 \leq e \leq 12$ , y

x es un número tal que son satisfechos los requisitos de valencia de los otros elementos para el oxígeno.

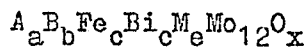
5 En una realización de la invención, el catalizador descrito está exento de indio, galio, lantano y aluminio cuando M es B, Cr, Cr+W, Sn, Pb, Ge y/o Cu.

En otra realización, el catalizador que se ha descrito genéricamente está exento de indio, galio, lantano y aluminio.

10 Preferiblemente, las cantidades relativas de los diversos ingredientes en los catalizadores anteriores son tales que se aplican las desigualdades siguientes:  $0 \leq a \leq 0,5$ ,  $0,1 \leq b \leq 20$ ,  $0,1 \leq c \leq 20$ ,  $0,1 \leq d \leq 20$  y  $0,01 \leq e \leq 6$ .

15 Los catalizadores de esta invención contienen preferiblemente K, Rb y/o Cs. Asimismo, en los catalizadores de la invención X es preferiblemente Bi.

20 En una realización particularmente preferida, los catalizadores empleados en el proceso de la invención están representados por la fórmula:



en la que A es un metal alcalino, preferiblemente K, Rb, Cs o mezclas de los mismos;

B es Co, Ni o mezclas de los mismos; y

25 M es el mismo antes descrito; y además  $0,03 \leq a \leq 0,5$ ,  $0,1 \leq b \leq 20$ ,  $0,1 \leq c \leq 20$ ,  $0,1 \leq d \leq 20$ , y  $0,1 \leq e \leq 6$ .

Estos catalizadores están exentos, preferiblemente, de In, Ga, La y Al.

30 Son particularmente apreciables aquellos catali-

1 zadores comprendidos dentro de las descripciones genéricas anteriores en los que M se selecciona del grupo que consta de Cr + W, Ge + W, Cr + P, Ge + P, Cu + W, Cu + Sn, Mn + Cr, Sn + Mn, Mn + Ge, Pb, B, Sn y Mg + Sn.

5 En las descripciones genéricas anteriores en que el componente M es un sistema específico de dos o tres elementos como se describe en los sub-párrafos (1) y (3), la cantidad mínima de cada elemento en el sistema es 1, preferiblemente 5, átomos por ciento basado en el número total de átomos en el sistema.

#### 10 DESCRIPCION DETALLADA

Procedimientos para la oxidación de propileno y/o isobutileno para formar los aldehidos y ácidos insaturados correspondientes, son bien conocidos en la técnica. Ampliamente, una mezcla de la olefina y oxígeno molecular, facultativamente en presencia de vapor de agua u otro diluyente, se pone en contacto con un catalizador a una temperatura elevada de aproximadamente 200° a 600°C durante un tiempo de contacto suficiente para convertir la olefina en los aldehidos y/o ácidos deseados. Normalmente, los productos de estas reacciones contienen una porción muy grande del aldehido y una cantidad menor de subproducto, del ácido insaturado. El tiempo de contacto puede variar ampliamente desde unos pocos segundos a diez o veinte segundos o más. La reacción puede llevarse a cabo bajo presión atmosférica, superior a la atmosférica o inferior a la atmosférica, usándose normalmente a escala comercial una presión superior a la atmosférica.

25 Un aspecto importante de la presente invención lo constituyen los catalizadores particulares empleados. El

1 catalizador empleado puede ser cualquiera de los cataliza-  
dores delineados mediante la fórmula antes descrita. Son  
preferidos los catalizadores incluidos dentro de la des-  
cripción genérica anterior que contienen potasio, rubidio,  
5 cesio o mezclas de los mismos, y son particularmente prefe-  
ridos los que contienen cobalto o níquel o mezclas de los  
mismos, y catalizadores que contienen potasio, rubidio, ce-  
sio o mezclas de los mismos, así como también níquel o co-  
balto o mezclas de los mismos.

10 Los catalizadores de la presente invención pue-  
den ser preparados mediante procedimientos bien conocidos  
en la técnica. En relación con esto, en las patentes y so-  
licitudes de patentes a que se ha hecho referencia en el  
fundamento de la invención, se describen completamente téc-  
15 nicas para preparar catalizadores análogos. Tales cataliza-  
dores se preparan del modo más conveniente mediante la co-  
precipitación de sales solubles, aun cuando puede emplear-  
se cualquier otra técnica convencional. Más información es  
pecífica sobre la preparación de catalizadores, se propor-  
20 ciona en los ejemplos específicos siguientes.

Los catalizadores de la presente invención pue-  
den ser empleados en forma sin soportar o pueden disponer-  
se sobre un soporte adecuado. Los soportes adecuados inclu-  
yen sílice, alúmina, Alundum, óxido de titanio, óxido de  
25 zirconio, carburo de silicio y semejantes. Los catalizado-  
res pueden usarse también en diversas formas físicas. Por  
ejemplo, los catalizadores pueden ser empleados en una for-  
ma adecuada para llevar a cabo la reacción de la invención  
en un modo de lecho fijo, o el catalizador puede ser em-  
pleado en una forma adecuada para llevar a cabo la reacción

1 de la invención en forma de lecho fluido.

5 Como se ha indicado antes, una característica notable de la presente invención es que los catalizadores empleados exhiben una apreciable estabilidad redox. En una instalación comercial para producir aldehidos y ácidos insaturados a partir de propileno e isobutileno, tienen lugar inevitablemente contratiempos. Si la cantidad de oxígeno molecular con respecto a la cantidad de olefina que se pone en contacto con los catalizadores en cualquier momento particular desciende apreciablemente por debajo del valor deseado, puede ocurrir una disminución notable en la actividad catalítica del catalizador. Conforme a la presente invención, los catalizadores empleados exhiben una tendencia muy reducida a perder su actividad catalítica cuando se someten a condiciones de reacción desfavorables. Desde el punto de vista comercial, por consiguiente, el procedimiento de la invención que usa los catalizadores aquí descritos tiene ventajas significativas sobre los procedimientos puestos en práctica comercialmente en la actualidad.

#### EJEMPLOS DE TRABAJO

Con objeto de ilustrar más completamente la presente invención, se presentan los ejemplos de trabajo siguientes:

25 Se prepararon diversos catalizadores de lecho fijo, de la invención, que contenían 20% de  $\text{SiO}_2$  mediante los procedimientos seguidamente descritos. Asimismo se prepararon cierto número de catalizadores no incluidos dentro de la presente invención, que se proporcionaron con fines comparativos.

1. Catalizador de referencia A - 80% de  $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x$  y 20% de  $SiO_2$ .

5 Se preparó una suspensión acuosa (denominada solución A) que contenía 37,00 gramos de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , 8,56 gramos de una solución acuosa de  $H_3PO_4$  con 0,10 g/ml, 38 ml de agua y 25,43 gramos de un sol de sílice al 40%. Se preparó por separado una solución acuosa (denominada solución B) que contenía 21,17 gramos de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , 8,47 gramos de  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , 12,7 gramos de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 10 22,87 gramos de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y 1,75 ml de una solución acuosa de  $KNO_3$  con 0,10 g/ml. Después la solución A fue calentada inicialmente a 45-55°C y la solución B se añadió gota a gota a la solución A con agitación. Durante la adición de la solución B, la temperatura de la composición se aumentó de modo que alcanzara 75-80°C al final de la adición de 15 la solución B. Se continuó agitando y se mantuvo la temperatura de la composición entre aproximadamente 80 y 85°C hasta que se hubo evaporado suficiente agua para obtener una pasta espesa.

20 La pasta espesa se colocó en una estufa a 120°C y se calentó durante aproximadamente 2½ horas, agitándose la pasta cada ½ hora. Se continuó calentando hasta que la pasta estuvo seca. La pasta seca se calentó después en aire a 290°C durante 3 horas y después a 425°C durante 3 horas. 25 La pasta calentada se calentó adicionalmente después en aire a 550°C durante 16 horas para producir el catalizador indicado.

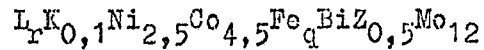
Catalizador de referencia B - 80% de  $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiW_{0,5}Mo_{12}O_x$  y 20% de  $SiO_2$ .

El procedimiento antes descrito para la prepara-

1 ción del catalizador de referencia A fue repetido, excepto que el  $H_3PO_4$  en la solución A fue sustituido por una cantidad apropiada de  $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O$ .

Catalizadores 1 a 21

5 Se prepararon mediante el método general antes descrito en relación con la preparación del catalizador de referencia A, catalizadores que tenían la fórmula general:



en la que L es Cr, Ge, Mn, o Cu;

10 Z es W, Sb, P, Sn, Cr, Pb, Ge o B; y

en donde  $q = 2$  ó  $3$ ;  $r = 0$  ó  $1$ ; y  $q + r = 3$ . Estos

catalizadores que están compuestos de un catalizador de base  $K_{0,1} Ni_{2,5} Co_{4,5} BiMo_{12} O_x$  y un sistema activador  $Fe L_r Z_{0,5}$ , se describen en la siguiente tabla I. En esta tabla, sólo los activadores son identificados, estando constituidos los catalizadores, como es lógico, por los activadores identificados más el catalizador de base.

Oxidación de propileno a acroleína y ácido acrílico

20 Con objeto de ilustrar la excelente estabilidad redox de los catalizadores de la presente invención cuando se emplean en el procedimiento de la invención, cada uno de los catalizadores descritos en la tabla I fue sometido a un ensayo redox del siguiente modo. 5 cc de cada catalizador antes preparado se cargaron a un reactor de lecho fijo. La temperatura del catalizador en el reactor se elevó a un valor previamente determinado y se cargó al reactor una alimentación que comprendía propileno/oxígeno (en forma de aire)/agua, en una proporción de 1/2,3/4, a una velocidad tal que el tiempo de contacto aparente era de 3 se-

1 gundos y un WWH de aproximadamente 0,07. Una vez comenzada  
 la reacción, se recogió una muestra del producto y se ana-  
 lizó para determinar acroleína y ácido acrílico, para que  
 pudiera ser determinada la actividad catalítica del catali-  
 5 zador. Después de esto, la proporción de los ingredientes  
 en la alimentación según se ha indicado, se cambió a  
 1/0,7/4, y la temperatura del catalizador se elevó a 400°C.  
 Esta alimentación de bajo contenido de oxígeno, se cargó  
 al reactor en estas condiciones durante un período de 2 ho-  
 10 ras. Seguidamente, el catalizador fue reoxidado alimentan-  
 do una carga de oxígeno (en forma de aire)/vapor de agua  
 en una proporción de 2,3/4 respecto al catalizador, a la  
 temperatura de reacción indicada en la tabla I durante 1  
 hora. Después de esto, se repuso la corriente de propileno  
 15 en su valor inicial, y se tomó una muestra del producto  
 después que la reacción hubo alcanzado el estado estaciona-  
 rio.

Los resultados de estos experimentos se indican  
 en la tabla I siguiente. En esta tabla se usan las defini-  
 20 ciones siguientes:

$$\% \text{ de conversión por pase} = \frac{\text{moles de propileno reaccionados}}{\text{moles de propileno cargados}} \times 100$$

$$\% \text{ de selectividad} = \frac{\text{moles de producto formado}}{\text{moles de propileno reaccionados}} \times 100$$

25

$$\text{Número de rendimiento} = \frac{1}{2} \left\{ (\text{CPP a ACR.} + \text{AA}) + \text{SEL. para ACR.} + \text{AA} \right\}$$

30  
24078

En la tabla I, ACR es acroleína, y AA es ácido acrílico. El número de rendimiento definido es una medida de la actividad catalítica de un catalizador ya que es una función tanto de la selectividad como de la conversión por pase.

Todos los catalizadores están soportados sobre 20% de  $\text{SiO}_2$  (NALCO) a menos que se indique a modo diferente

Ejemplo	Activador del catalizador	Temp. de reacción, °C	Conversión por pase		Selectividad ACR+AA	Nº de rendimiento Inicial	Nº de rendimiento Final	% de pérdida de catalizadores de referencia	% de mejora sobre catalizadores de referencia
			AA	ACR+AA					
<b>(1) CATALIZADORES DE REFERENCIA</b>									
A	$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_5$	350	80,0	9,5	89,5	91,4	66	-26,7	---
A	$\text{Fe}_3\text{O}_5$	350	79,0	9,4	88,4	90,7	72	-20,0	---
B	$\text{Fe}_3\text{W}_5$	350	80,3	8,9	89,2	92,0	75	-19,0	+ 8,7
<b>(2) CATALIZADORES SINLOS MEJORADOS</b>									
<b>(A) De doble sustitución</b>									
1	$\text{Fe}_2\text{CrW}_5$	350	80,4	7,7	88,1	92,9	91	- 2,2	+29,0
2	$\text{Fe}_2\text{CrW}_5$	380	75,1	15,4	90,5	93,1	92	- 2,2	+30,4
3	$\text{Fe}_2\text{GeW}_5$	380	74,0	12,1	86,1	93,5	89	- 1,1	+29,0
4	$\text{Fe}_2\text{MnSb}_5$	350	76,3	12,0	88,3	92,1	86	- 4,4	+24,6
5	$\text{Fe}_2\text{CrP}_5$	380	76,0	10,8	86,8	90,0	88	- 4,5	+21,7
6	$\text{Fe}_2\text{GeP}_5$	380	79,6	8,9	88,5	93,0	86	- 5,5	+24,6
7	$\text{Fe}_2\text{CuW}_5$	320	75,2	2,9	78,1	96,9	87	- 6,9	+17,4
8	$\text{Fe}_2\text{CrW}_5$	350	73,4	6,6	80,2	93,9	87	- 8,0	+15,9
9	$\text{Fe}_2\text{CoSb}_5$	350	78,7	6,9	85,6	93,3	89	-10,1	+15,9
10	$\text{Fe}_2\text{InCr}_5$	320	79,9	4,6	85,5	93,1	89	-10,1	+15,9
11	$\text{Fe}_2\text{MnCr}_5$	350	80,3	11,1	91,4	92,5	92	-12,0	+17,4
12	$\text{Fe}_2\text{CrW}_5$	320	83,2	6,4	89,6	92,8	91	-11,0	+17,4
<b>(B) De sustitución única</b>									
13	$\text{Fe}_3\text{Cr}_5$	320	79,7	3,6	83,3	92,7	88	-10,2	+14,5
14	$\text{Fe}_3\text{Sb}_5$	320	74,7	10,8	85,5	88,0	87	- 8,0	+15,9
15	$\text{Fe}_3\text{Ce}_5$	320	76,8	9,6	86,4	88,1	87	-11,5	+11,6
16	$\text{Fe}_3\text{Pb}_5$	320	76,6	4,3	80,9	89,1	85	-12,9	+ 7,3
17	$\text{Fe}_3\text{Ge}_5$	350	81,2	7,9	89,1	92,3	91	-14,3	+13,1
18	$\text{Fe}_3\text{P}_5$	350	79,1	11,8	90,9	90,9	91	-13,2	+14,5
19	$\text{Fe}_3\text{Cr}_5$	320	85,5	4,4	90,2	95,6	93	-19,4	+ 8,7
<b>(C) Sistemas que contienen Mg</b>									
20	$\text{Mg}_7\text{Fe}_3\text{P}_5$	380	71,0	6,9	77,9	91,1	84	+ 2,4	+24,6
21	$\text{Mg}_7\text{Fe}_3\text{Sb}_5$	380	64,5	4,4	51,9	95,6	82	+ 1,2	+20,3

**POOR QUALITY**

T. BIA I

Todos los catalizadores están soportados sobre 20% de SiO<sub>2</sub> (NAI)

Ejemplo	Activador del catalizador	Temp. de reacción, °C	Conversión por pase			Selectividad ACF
			ACR.	AA	ACR+AA	
(1) CATALIZADORES DE REFERENCIA						
A	Fe <sub>3</sub> P <sub>0,5</sub>	350	80,0	9,5	89,5	9
A	Fe <sub>3</sub> P <sub>0,5</sub>	350	79,0	9,4	88,4	9
B	Fe <sub>3</sub> W <sub>0,5</sub>	350	80,3	8,9	89,2	9
(2) CATALIZADORES RELOX MEJORADOS						
(A) De doble sustitución						
1	Fe <sub>2</sub> CrW <sub>0,5</sub>	350	80,4	7,7	88,1	9
2	Fe <sub>2</sub> CrW <sub>0,5</sub>	380	75,1	15,4	90,5	9
3	Fe <sub>2</sub> GeW <sub>0,5</sub>	380	74,0	12,1	86,1	9
4	Fe <sub>2</sub> MnSb <sub>0,5</sub>	350	76,3	12,0	88,3	9
5	Fe <sub>2</sub> CrP <sub>0,5</sub>	380	76,0	10,8	86,8	9
6	Fe <sub>2</sub> GaP <sub>0,5</sub>	380	79,6	8,9	88,5	9
7	Fe <sub>2</sub> CuW <sub>0,5</sub>	320	75,2	2,9	78,1	9
8	Fe <sub>2</sub> CuW <sub>0,5</sub>	350	73,4	6,8	80,2	9
9	Fe <sub>2</sub> CuSn <sub>0,5</sub>	350	78,7	6,9	85,6	9
10	Fe <sub>2</sub> MnCr <sub>0,5</sub>	320	79,9	4,6	85,5	9
11	Fe <sub>2</sub> MnCr <sub>0,5</sub>	350	80,3	11,1	91,4	9
12	Fe <sub>2</sub> CrW <sub>0,5</sub>	320	83,2	6,4	89,6	9
(B) De sustitución única						
13	Fe <sub>3</sub> Cr <sub>0,5</sub>	320	79,7	3,6	83,3	9
14	Fe <sub>3</sub> Sb <sub>0,5</sub>	320	74,7	10,8	85,5	8
15	Fe <sub>3</sub> Ce <sub>0,5</sub>	320	76,8	9,6	86,4	8
16	Fe <sub>3</sub> Pb <sub>0,5</sub>	320	76,6	4,3	80,9	8
17	Fe <sub>3</sub> Ge <sub>0,5</sub>	350	81,2	7,9	89,1	9
18	Fe <sub>3</sub> B <sub>0,5</sub>	350	79,1	11,8	90,9	9
19	Fe <sub>3</sub> Sn <sub>0,5</sub>	320	85,5	4,4	90,2	9
(C) Sistemas que contienen Mg						
20	Mg <sub>7,5</sub> Fe <sub>3</sub> P <sub>0,5</sub>	380	71,0	6,9	77,9	9
21	Mg <sub>7,5</sub> Fe <sub>3,5</sub> C <sub>0,5</sub>	380	64,5	4,4	59,9	9

TABLA I

sobre 20% de SiO<sub>2</sub> (NALCO) a menos que se indique de modo diferente

sión AA	por pase ACR+AA	Selectividad ACR+AA	Nº de rendimiento Inicial	Final	% de pérdida	% de mejora sobre catalizadores de referencia
9,5	89,5	91,4	90	66	-26,7	---
9,4	88,4	90,7	90	72	-20,0	---
8,9	89,2	92,0	91	75	-19,0	+ 8,7
7,7	88,1	92,9	91	89	- 2,2	+29,0
15,4	90,5	93,1	92	90	- 2,2	+30,4
12,1	86,1	93,5	90	89	- 1,1	+29,0
12,0	88,3	92,1	90	86	- 4,4	+24,6
10,8	86,8	90,0	88	84	- 4,5	+21,7
8,9	88,5	93,0	91	86	- 5,5	+24,6
2,9	78,1	96,9	87	81	- 6,9	+17,4
6,8	80,2	93,9	87	80	- 8,0	+15,9
6,9	85,6	93,3	89	80	-10,1	+15,9
4,6	85,5	93,1	89	80	-10,1	+15,9
11,1	91,4	92,5	92	81	-12,0	+17,4
6,4	89,6	92,8	91	81	-11,0	+17,4
3,6	83,3	92,7	88	79	-10,2	+14,5
10,8	85,5	88,0	87	80	- 8,0	+15,9
9,6	86,4	88,1	87	77	-11,5	+11,6
4,3	80,9	89,1	85	74	-12,9	+ 7,3
7,9	89,1	92,3	91	78	-14,3	+13,1
11,8	90,9	90,9	91	79	-13,2	+14,5
4,4	90,2	95,6	93	75	-19,4	+ 8,7
6,9	77,9	91,1	84	86	+ 2,4	+24,6
4,4	67,9	95,6	82	83	+ 1,2	+20,3

**POOR  
QUALITY**

1 De lo que antecede, puede apreciarse que los catalizadores de la presente invención en la reacción de la invención muestran una pérdida mucho menor en número de rendimiento (y sin duda algunos de los catalizadores muestran incluso una mejora en el número de rendimiento) sobre los catalizadores de referencia. Esto significa que los catalizadores de la invención cuando se emplean en la reacción de la invención exhiben una estabilidad redox mucho mayor, cuando se someten a condiciones de reacción desfavorables, en comparación con catalizadores convencionales.

5  
10 Aun cuando sólo algunas realizaciones de la presente invención han sido descritas, debe apreciarse que pueden efectuarse muchas modificaciones sin apartarse del espíritu y extensión de la invención. Todas las modificaciones tales están destinadas a ser incluidas dentro de la extensión de la presente invención, que ha de estar limitada sólo por las reivindicaciones siguientes:

20

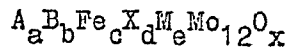
25

24078

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de aldehídos y ácidos insaturados a partir de propileno o isobutileno mediante la oxidación en fase vapor de propileno o isobutileno con oxígeno molecular a una temperatura de aproximadamente 200° a 600°C, en presencia de un catalizador, que comprende usar como catalizador un catalizador de la fórmula



en la que A es metal alcalino, talio, plata o mezclas de los mismos; B es cobalto, níquel, zinc, cadmio, berilio, calcio, estroncio, bario, radio o mezclas de los mismos; X es bismuto, telurio o mezclas de los mismos; y M es uno o más de los siguientes: (1) un sistema de dos o más elementos seleccionado del grupo que consta de Cr + W, Ge + W, Mn + Sb, Cr + P, Ge + P, Cu + W, Cu + Sn, Mn + Cr, Pr + W, Ce + W, Sn + Mn, Mn + Ge o combinaciones de los mismos; (2) Cr, Sb, Ce, Pb, Ge, B, Sn, Cu o combinaciones de los mismos; y (3) un sistema de dos o más elementos seleccionado del grupo que consta de Mg + P, Mg + Cu, Mg + Cr, Mg + Cr + W, Mg + W, Mg + Sn o combinaciones de los mismos; y además en donde  $0 \leq a \leq 5$ ,  $0 \leq b \leq 20$ ,  $0 \leq c \leq 20$ ,  $0 \leq d \leq 20$ ,  $0,01 \leq e \leq 12$ , y x es un número tal que son satisfechos los requisitos de valencia de los otros elementos para el oxí-

1 geno y en donde la cantidad mínima de cada elemento en M cuando M es una combinación de dos o más elementos, es 1 átomo por ciento basado en el número de átomos en el componente M.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho catalizador está exento de In, Ga, La y Al cuando M es B, Cr, Cr + W, Sn, Pb, Ge, Cu o mezclas de los mismos.

10 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que M se selecciona del grupo que consta de Cr + W, Ge + W, Cr + P, Ge + P, Cu + W, Cu + Sn, Mn + Cr, Sn + Mn, Mn + Ge, Pb, B, Sn y Mg + Sn.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que X es Bi.

15 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que los elementos de dicho catalizador están presentes de tal modo que  $0 \leq a \leq 0,5$ ,  $0,1 \leq b \leq 20$ ,  $0,1 \leq c \leq 20$ ,  $0,1 \leq d \leq 20$  y  $0,01 \leq e \leq 6$ .

20 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que los elementos de dicho catalizador están presentes de tal modo que  $0 \leq a \leq 0,5$ ,  $0,1 \leq b \leq 20$ ,  $0,1 \leq c \leq 20$ ,  $0,1 \leq d \leq 20$  y  $0,01 \leq e \leq 6$ .

25 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que los elementos de dicho catalizador están presentes de tal modo que  $0 \leq a \leq 0,5$ ,  $0,1 \leq b \leq 20$ ,  $0,1 \leq c \leq 20$ ,  $0,1 \leq d \leq 20$ , y  $0,01 \leq e \leq 6$ .

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que X es Bi.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que M es Cr + W.

1 10<sup>a</sup>.-- Un procedimiento según la reivindicación 9<sup>a</sup>, en el que A es por lo menos uno de K, Rb y Cs y además en el que B es Ni + Co.

5 11<sup>a</sup>.-- Un procedimiento según la reivindicación 8<sup>a</sup>, en el que M es Mn + Cr.

12<sup>a</sup>.-- Un procedimiento según la reivindicación 11<sup>a</sup>, en el que A es por lo menos uno de K, Rb y Cs y además en el que B es Ni + Co.

10 13<sup>a</sup>.-- Un procedimiento según la reivindicación 8<sup>a</sup>, en el que M es Mn + Sb.

14<sup>a</sup>.-- Un procedimiento según la reivindicación 13<sup>a</sup>, en el que A es por lo menos uno de K, Rb y Cs y además en el que B es Ni + Co.

15 15<sup>a</sup>.-- Un procedimiento según la reivindicación 8<sup>a</sup>, en el que M es Ge + W.

16<sup>a</sup>.-- Un procedimiento según la reivindicación 15<sup>a</sup>, en el que A es por lo menos uno de K, Rb, y Cs y además en el que B es Ni + Co.

20 17<sup>a</sup>.-- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que A es metal alcalino, B es Co, Ni o mezclas de los mismos, X es Bi,  $0,03 \leq a \leq 5$ ,  $0,1 \leq b \leq 20$ ,  $0,1 \leq c \leq 20$ ,  $0,1 \leq d \leq 20$ , y  $0,1 \leq e \leq 6$ .

25 18<sup>a</sup>.-- Un procedimiento según la reivindicación 17<sup>a</sup>.-- en el que dicho catalizador está desprovisto de In, Ga, La y Al.

19<sup>a</sup>.-- Un procedimiento según la reivindicación 18<sup>a</sup>, en el que M se selecciona del grupo que consta de Cr + W, Ge + W, Cr + P, Ge + P, Cu + W, Cu + Sn, Mn + Cr, Sn + Mn, Mn + Ge, Pb, B, Sn y Mg + Sn.

20ª.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de aldehidos y ácidos insaturados.

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

Esta memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30.NOV.1978

P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por poder.



24078

F C M