



251180

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

la solicitud de

un PRIMER CERTIFICADO DE ADICION en ESPAÑA, a favor del Institut Français du Pétrole, des Carburants et Lubrifiants, Entidad francesa, residente en 2 rue de Lubeck PARIS (XVIIe) Francia, por: Mejoras en el objeto de la patente principal núm. 240.825, concedida el 30 de junio de 1958, por "UN PROCEDIMIENTO SELECTIVO DE FABRICACION DEL 4,4 DIMETILMETADIOXANO".

INVENTORES: Michel Hellin )  
Marcel Alexandre ) de nacionalidad francesa.  
Fernand Coussemanant )

PRIORIDAD: solicitud francesa PV. 771.488 del 30-7-58

\*\*\*\*\*



201180

5.- La invención descrita en la patente principal No. 240.825 tiene por objeto esencial asegurar la selectividad de la fabricación del 4,4 dimetilmetadioxano por condensación de una solución acuosa y ácida de formaldehído con una mezcla de hidrocarburos que contengan isobuteno.

Esta selectividad reside esencialmente en la limitación de las reacciones que conducen especialmente a la formación de alcohol butilico terciario, de metil-3 butanodiol 1-3 y de productos pesados de condensación.

10.- La presente adición tiene por objeto un perfeccionamiento del procedimiento descrito en la patente principal, cuyo efecto es el de mejorar considerablemente el rendimiento en 4,4 dimetilmetadioxano con relación al formaldehído consumido, conservando las cualidades de selectividad de aquel procedimiento.

15.- Se ha descubierto que tal resultado podía obtenerse por la reducción de la concentración estacionaria de productos de reacción en la fase acuosa; en efecto, estos productos intervienen con el formaldehído en reacciones secundarias de condensación dando lugar a la formación de productos pesados, a partir de los cuales no es ya prácticamente recuperable el formaldehído. De ello se deriva un incremento inútil en el consumo de formaldehído.

20.- Es particularmente desventajoso, desde el punto de vista del precio de costo de la fabricación, perder de esa manera formaldehído, que es el reactivo más costoso del procedimiento. Precisamente con el fin de evitar este inconveniente, los autores de la presente invención se han visto obligados a perfeccionar las condiciones de realización de este procedimiento.

25.- Este perfeccionamiento consiste en tratar isobuteno en un disolvente hidrocarbonado que debe poseer, en las condiciones operativas utilizadas, las siguientes características:

30.-



251180

1). No reaccionar con los elementos constitutivos de la mezcla reactiva.

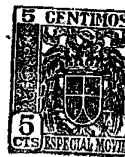
2). Ser tan poco soluble como sea posible en la solución acuosa y ácida de formaldehído.

5.- 3). Ser capaz de extraer selectivamente de esta solución los productos de la reacción.

10.- Estos productos de reacción, a saber el 4,4 dimetilmetadioxano acompañado en ciertos casos de una escasa cantidad de productos pesados de condensación que contienen dioles, tales por ejemplo como el metil-3 butanodiol-1,3, de alcoholes tales como el alcohol butílico terciario, y otros dioxanos cuando la mezcla de hidrocarburos tratada contiene olefinas distintas al isobuteno, son extraídos en la fase orgánica a medida que se van formando en la fase acuosa. La presencia, según la invención, de un disolvente apropiado, tiene pues  
15.- por efecto una disminución de la concentración estacionaria de productos de reacción en la fase acuosa y, por consecuencia, una disminución de las posibilidades de pérdidas de formaldehído, como queda dicho.

20.- De todo ello resulta una mejora del rendimiento en 4,4 dimetilmetadioxano con relación al formaldehído. Esta mejora será tanto más sensible cuanto más marcadas sean las cualidades de extracción selectiva del disolvente; en efecto, es importante que este último pueda extraer de la fase acuosa una cantidad de 4,4 dimetilmetadioxano (y otros productos secundarios) tan elevada como sea posible, al tiempo que arrastra la menor cantidad posible de formaldehído, cuyo producto es muy difícilmente separable por destilación en medio orgánico.

25.-  
30.- Entre los disolventes hidrocarbonados que poseen las características requeridas por la invención, conviene citar los hidrocarburos parafínicos y los hidrocarburos nafténicos, así como los hidrocarburos olefínicos primarios y secundarios. Estos hidrocarburos deberán



251180

además ser líquidos a la temperatura de la reacción, bajo la presión ordinaria o una presión superior moderada. Esta condición se cumple con los hidrocarburos anteriormente definidos, cuyo número de átomos de carbono se halla comprendido entre 3 y 20 y preferentemente entre 4 y 16.

5.-

Los hidrocarburos aromáticos y olefínicos que contienen un átomo de carbono terciario quedan excluidos del cuadro de la presente invención, desde el momento en que son susceptibles de reaccionar con los componentes de la mezcla reactiva y especialmente con el formol; otra condición exigida a los disolventes hidrocarbonados utili-

10.-

zados según la invención es que sean separables por destilación del isobuteno (cuando este compuesto no ha sido enteramente consumido y se desee recuperarlo) y del 4,4 dimetilmetadioxano, es decir, que presenten una temperatura de ebullición suficientemente diferente de la de esos compuestos y que además no den con ellos mezclas azeotrópicas.

15.-

La desviación mínima entre las temperaturas de ebullición puede ser tan pequeña como se desee, siempre que la unidad de destilación sea suficientemente eficaz. En general esa desviación debe ser superior a 3°C. y preferentemente superior a 10°C.

20.-

Podrán utilizarse especialmente los siguientes hidrocarburos, indicados a título de ejemplo: butano, isobutano, pentano, isopentano, exano, eptano, octano, isooctano, nonano, decano, undecano, dodecano, exadecano, eicosano, así como sus isómeros; ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, etilciclohexano, exilciclohexano, dodecilciclohexano, cicloheptano, decahidronaftaleno; buteno-1, butenos-2, penteno-1, pentenos-2, exeno-1, dodeceno-1, así como sus isómeros primarios y secundarios y sus homólogos.

25.-

Estos hidrocarburos pueden utilizarse solos o en mezcla, especialmente en forma de cortes petroleros o de cortes de refinería conteniendo exclusivamente los hidrocarburos retenidos según la invención.

30.-



251180

La relación ponderal isobuteno/isobuteno + disolvente, es preferiblemente inferior al 80% y mejor aún si queda comprendida entre 1% y 50%.

5.- Estos hidrocarburos poseen buenas propiedades disolventes frente al isobuteno con el cual pueden constituir una fase líquida homogénea en las condiciones de temperatura y de presión definidas en la patente principal.

10.- Además, no son prácticamente solubles en la fase acuosa que contiene el formaldehído y no reaccionan prácticamente con los elementos constitutivos de esta fase acuosa.

15.- Finalmente, constituyen excelentes disolventes de extracción del 4,4 dimetilmetadioxano obtenido en las condiciones operativas de la patente principal. Se comprueba en efecto que a las concentraciones de los diferentes reactivos y catalizadores retenidos según la patente principal corresponden precisamente las condiciones óptimas de extracción selectiva del 4,4 dimetilmetadioxano por los hidrocarburos según la invención. Así, por ejemplo, para concentraciones en ácido sulfúrico de la fase acuosa inferiores al 35% en peso, la concentración en 4,4 dimetilmetadioxano de la fase orgánica de extracción podrá alcanzar un valor por lo menos cinco veces más elevado que la de la fase acuosa, no sobrepasando las normalidades en formol y en ácido de esta fase orgánica de los valores respectivos de 1/100 y 1/1000.

25.- Todos los hidrocarburos retenidos como disolventes según la invención poseen esas cualidades extractivas en grados prácticamente equivalentes. La elección de un hidrocarburo determinado no es por consiguiente necesaria. Se podrá elegir por ejemplo, un hidrocarburo o una mezcla de ellos en C<sub>4</sub> que presentan la ventaja de ser fácilmente separables de los productos de reacción por destilación. Sin embargo, si en el curso de la reacción se desea no aplicar presiones

30.-



demasiado elevadas, convendrá utilizar un disolvente que tenga un punto de ebullición más elevado, como por ejemplo el decahidronaftaleno o un corte de destilación del tipo keroseno, compuesto exclusivamente de hidrocarburos parafínicos y nafténicos.

- 5.- Un caso particularmente interesante de disolvente según la invención está constituido por los hidrocarburos "inertes" contenidos en cortes de cracking en  $C_4$ ; el término "hidrocarburos inertes" comprende los hidrocarburos parafínicos y los olefínicos distintos al isobuteno que, en las condiciones operatorias elegidas, no reaccionan
- 10.- prácticamente con los elementos constitutivos de la fase acuosa. Los cortes de cracking en  $C_4$ , que constituyen de hecho la fuente principal del isobuteno, podrán utilizarse así en las condiciones óptimas, a la vez como fuente de reactivo debido a la presencia de isobuteno, y como disolvente de extracción debido a la presencia de los otros
- 15.- hidrocarburos parafínicos y olefínicos. La utilización según la invención de los cortes de cracking en  $C_4$  es así muy ventajosa, puesto que acumula las cualidades de selectividad y de elevado rendimiento de la presente invención, evitando el recurrir a un tercer disolvente. Los mejores resultados se obtienen cuando la proporción de hidrocarburos inertes del corte en  $C_4$  tratado es por lo menos igual a la proporción de isobuteno en él contenido. Cuando no ocurre así, es siempre
- 20.- posible añadir al corte de cracking considerado un disolvente inerte, elegido preferentemente entre los butanos, que provienen por ejemplo de la destilación primaria inicial del petróleo bruto.
- 25.- Como consecuencia de la juxtaposición de las fases de formación y de extracción del 4,4 dimetilmetadioxano, la realización del procedimiento según la invención resulta simplificada con relación a la que era necesaria según el procedimiento descrito en la patente principal. En efecto, no hay que efectuar la extracción ulterior de
- 30.- los productos de reacción, extracción que necesitaba en marcha conti-



25:101

nua la instalación de un aparato distinto al reactor. Se logra así según la invención una economía de aparatos, cuyo efecto sobre el precio de costo se añade al resultante del aumento del rendimiento con relación al formaldehído.

- 5.- Según la invención pueden utilizarse instalaciones ordinarias de extracción líquido-líquido. Conviene escoger, sin embargo, aquéllos que realizan el mejor contacto entre las dos fases líquidas portadoras de reactivos, a fin de favorecer el paso del isobuteno de la fase orgánica a la fase acuosa y la extracción del 4,4 dimetilmeta-
- 10.- dioxano de la fase acuosa a la fase orgánica.

Este contacto puede obtenerse de diferentes formas: se puede, por ejemplo, operar en uno o varios reactores, cuyo volumen o volúmenes se calculan de manera que se mantengan un tiempo de contacto muy preciso de las dos fases; se puede igualmente operar en un reactor tubular que puede funcionar ya sea con corriente paralela, siendo introducidas las dos fases por un mismo extremo y desplazándose en el mismo sentido, ya sea a contra-corriente, siendo introducida la fase acuosa por ejemplo por el extremo superior y la fase orgánica por el inferior, avanzando las dos fases en sentidos opuestos.

- 15.-
- 20.- La dispersión de la fase orgánica en la fase acuosa está asegurada en todo caso, ya sea por un dispositivo de agitación mecánica, tal como una columna pulsátil o por un dispositivo estático constituido, por ejemplo, por un relleno de anillos del tipo Raschig.

- 25.- Cada sistema de reactor presenta ventajas técnicas particulares: el reactor de agitación constituye el dispositivo más sencillo; el reactor de corriente paralela permite obtener elevadas velocidades de salida; el sistema de contra-corriente permite operar con un volumen reactivo menor.

- 30.- Se ha probado que los mejores rendimientos se obtienen utilizando el sistema de contra-corriente, pues tal sistema tiene por

26.180



efecto crear gradientes de concentración de sentido inverso en las dos fases líquidas, lo que permite al disolvente desempeñar mejor su cometido de agente separador de los productos de reacción a medida que se van formando.

5.- Las cantidades relativas de reactivos, de ácido y de agua permanecen idénticas a las que se definen en la patente principal; igualmente ocurre con las condiciones de temperatura y de presión, a condición que estas últimas permitan mantener a los reactivos en estado líquido.

10.- Al final o durante el curso de la reacción, según que se proceda de forma discontinua o preferentemente continua, la fase orgánica que contiene los productos de reacción es sometida a una destilación fraccionada después de una neutralización eventual por medio de una base, lo que permite obtener separadamente al disolvente utilizado

15.- según la invención, el 4,4 dimetilmetadioxano y los otros productos de reacción, tales como el alcohol butílico terciario, el metil 3 butanodiol 1-3 y los productos pesados, hallándose presentes estos últimos solo en muy escasa proporción. Esta separación es fácil de realizar, puesto que, en las condiciones del procedimiento según la invención,

20.- la fase orgánica contiene una cantidad de formaldehído prácticamente insignificante y una cantidad de ácido muy escasa.

25.- En marcha continua, el ciclo de reacción y de extracción simultáneas es sostenido gracias a una adición regular de isobuteno en el disolvente salido de la columna de destilar y gracias a la inyección de una cantidad apropiada de formaldehído en la fase acuosa, circulando la fase acuosa y la fase orgánica en circuito cerrado.

30.- La inyección de formaldehído se realiza preferentemente al exterior del reactor. Cuando se trata de formaldehído en solución, el agua introducida es continuamente eliminada, por ejemplo en una unidad de destilación. Cuando se trata de paraformaldehído, la inyección

251180



5.- se efectua en una unidad de despolimerización atravesada por una solución acuosa ácida empobrecida en formaldehído. No obstante, no es útil reciclar la fase orgánica cuando ésta se halla constituida por un corte en C<sub>4</sub> y el isobuteno de este corte ha sido transformado por lo menos en un 70%. En este último caso, se recoge entonces al comienzo de la destilación una mezcla constituida por el isobuteno que no haya reaccionado y los hidrocarburos disolventes en C<sub>4</sub>, mezcla que es perfectamente utilizable como gas licuado, en la misma forma que el corte en C<sub>4</sub> inicial.

10.- Cuando el disolvente contiene olefinas, se limita generalmente el grado de transformación del isobuteno a un valor inferior al 99,5% y preferentemente próximo al 90%, a fin de obtener el 4,4 dimetilmetadioxano con un elevado grado de pureza, tal como se indica en la patente principal (el término "grado de pureza" representa la proporción del 4,4 dimetilmetadioxano obtenido con relación a la totalidad de los dioxanos formados).

15.- Los siguientes ejemplos, ofrecidos a título ilustrativo, tienen por objeto evidenciar el aumento de rendimiento en 4,4 dimetilmetadioxano con relación al formaldehído, como resultado de la utilización de un disolvente de extracción en las condiciones que se acaban de describir.

20.- El ejemplo 1 de la patente principal se reproduce seguidamente a efectos comparativos.

EJEMPLO 1.

25.- Se trata una mezcla de 504 g. de isobuteno (9 moléculas-gramo) y de 504 g. de butenol-1 (9 moléculas-gramo) por agitación en circuito cerrado por medio de una solución de 1510 g. de formol y 519 g. de ácido sulfúrico en 3731 g. de agua a una temperatura de 60°C. y a la presión atmosférica.

30.- Se procede con concentración estacionaria en formaldehído

251180



completando la cantidad de éste cada diez minutos aproximadamente para sustituir el formaldehído consumido en el curso de la reacción. Al cabo de un período de 166 minutos, durante el curso del cual se han vuelto a añadir 570 g. de formaldehído, ha reaccionado un 99% del isobuteno produciendo 927 g. de 4,4 dimetilmetadioxano, de un grado de pureza del 98,4%, lo que corresponde a un rendimiento en producto puro del 87,2% con relación al isobuteno y del 32,5% con relación al formaldehído. La absorción del buteno-1 es prácticamente despreciable (1,55%) y no da más que 15 g. aproximadamente de productos de condensación constituidos principalmente por el 4 etilmetadioxano.

Los otros productos de la reacción del isobuteno son el alcohol butílico terciario (27,5 g.), el metil 3 butanodiol 1-3 (30,2 g.) y residuos pesados (147 g.).

Los productos de la reacción son extraídos por medio de un disolvente hidrocarbonado tal como, por ejemplo, el ciclohexano, el decahidronaftaleno o el cetano. El 4,4 dimetilmetadioxano es separado de los alcoholes, dioles y productos pesados formados por destilación.

La utilización de un disolvente en las condiciones descritas en la presente adición permite obtener mejores resultados, como lo demuestran los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 2.

Se trata una solución de 516 g. de isobuteno y 510 g. de buteno-1 en 4000 g. de decahidronaftaleno con agitación constante por chapoteo en circuito cerrado por medio de una solución de 1512 g. de formol y 518 g. de ácido sulfúrico en 3731 g. de agua a una temperatura de 60°C. y a la presión atmosférica. Se procede con concentración estacionaria en formaldehído completando la cantidad de éste cada diez minutos aproximadamente para sustituir el consumido en la reacción. Al cabo de un período de 160 minutos, en el curso del cual se han añadido 535 g. de formaldehído, ha reaccionado un 99% del isobutano pro-



25.37

duciendo 940 g. de 4,4 dimetilmetadioxano de un grado de pureza del 90%, lo que corresponde a un rendimiento en producto puro del 87% con relación al isobuteno consumido y del 39% con relación al formaldehído consumido.

5.- La absorción de buteno-1 es prácticamente despreciable y no da más que 20 g. aproximadamente de producto de condensación, constituido principalmente por el 4 etilmetadioxano.

10.- Los otros productos de la reacción del isobuteno son el alcohol butílico terciario (26,8 g.), el metil 3 butanodiol 1-3 (31,2 g.) y residuos pesados (115 g.).

La mayor parte de los productos de reacción ha sido extraída por el decahidronaftaleno. Es siempre posible recuperar los que restan en la fase acuosa por extracciones sucesivas mediante el mismo disolvente.

15.- El 4,4 dimetilmetadioxano es separado de los alcoholes, dioles y productos pesados formados, por destilación.

20.- La comparación de los resultados obtenidos en los ejemplos 1 y 2 pone en evidencia el hecho de que el procedimiento según la invención permite obtener mejores rendimientos con relación al formaldehído, gracias a la reducción de la cantidad de productos pesados formados.

EJEMPLO 3.

25.- Se trata un corte C<sub>4</sub> de reforme térmico a contra-corriente con una solución ácida de formol en una columna de contacto. Las composiciones por peso de las fases de alimentación son las siguientes:

Fase orgánica:

30.-	Propeno	0,24% por peso
	Propano	2,3 % " "
	Isobutano	6,75% " "
	Isobuteno	23,4 % " "



Buteno-1	17,6 % por peso
n-butano	31,6 % " "
trans-buteno 2	10 % " "
cis-buteno 2	8,2 % " "

5.- Fase acuosa:

Agua	70 % " "
Formol	21 % " "
Acido sulfúrico	9 % " "

10.- La columna de contacto es una columna pulsátil de platos perforados de 4 cm. de diámetro y 6 m. de altura.

Las condiciones de agitación tienen por efecto dispersar continuamente el corte C<sub>4</sub> en las soluciones de formol; por otra parte, podría efectuarse una dispersión inversa sin ningún inconveniente para el procedimiento.

15.- La temperatura del medio reactivo es de 70°C. en toda la altura de la columna y la presión en el interior de la columna se mantiene a 14 kg./cm<sup>2</sup> gracias a la aplicación de una presión parcial de nitrógeno destinada a conservar el corte C<sub>4</sub> en estado líquido.

20.- El corte C<sub>4</sub> se introduce en la base de la columna a razón de 3510 g./hora, lo que corresponde aproximadamente a 6 litros/hora. Cargado de los productos de reacción, dicho corte es retirado de la parte superior de esa columna y se somete a una destilación fraccionada que efectúa la separación de los diversos productos de la reacción.

25.- La solución acuosa y ácida de formol circula en circuito cerrado; se introduce la solución en la parte superior de la columna a razón de 6846 g./hora lo que corresponde aproximadamente a 6 litros/hora, y sale por la base de la columna cargada con una muy escasa cantidad de productos de reacción con relación a la extraída en la fase orgánica. Entonces se dirige hacia un reactor de despolimerización del paraformaldehído, concentrándose y volviéndose a introducir en la par-

30.-



te superior de la columna. El ritmo (100 ciclos/segundo) y la amplitud (25 mm.) de las pulsaciones en la columna son regulados de manera que se consuma un 90% del isobuteno presente.

5.- Un balance de materia efectuado sobre las dos fases, acuosa y orgánica, en la entrada y salida de la columna, muestra que, para un consumo de formol de 721,2 g./hora, la cantidad de isobuteno absorbida es de 739,2 g./hora, siendo insignificante la absorción de las otras olefinas por el hecho de la limitación voluntaria del grado de transformación del isobuteno.

10.- En estas condiciones, se recogen 1324,5 g./hora de 4,4 dimetilmetadioxano, lo que corresponde a un rendimiento del 86,5% con relación al isobuteno y del 95% con relación al formaldehído.

15.- Los otros productos de la reacción del isobuteno con la solución de formaldehído son el alcohol butílico terciario (50 g./hora) el metil-3 butanodiol 1-3 (59 g./hora) y residuos pesados (74 g./hora).

20.- La comparación de los resultados indicados en los ejemplos 2 y 3 evidencia el hecho de que el procedimiento según la invención es particularmente interesante cuando se escoge como productos reactivos y como disolvente de extracción un corte en C<sub>4</sub> y se utiliza este último en un dispositivo a contra-corriente.

EJEMPLO 4.

25.- Se hace pasar continuamente y a contra-corriente en un reactor provisto de anillos Raschig una solución del 40% por peso de isobuteno en ciclohexano a razón de 3 kg./hora y una solución acuosa y ácida de formol de composición:

Agua:	69% por peso
Formaldehído:	21% " "
Acido sulfúrico	10% " "

30.- a razón de 12 kg./hora, manteniéndose la temperatura a 75°C. En estas

251180



condiciones, el grado de transformación del isobuteno alcanza el 90%.

5.- El efluente líquido es continuamente decantado, recargándose la fase acuosa obtenida en solución de formol al 30%, siendo así eliminada el agua introducida, de un modo continuo, por "flash" a presión reducida, al mismo tiempo que una escasa proporción de formol, que es reciclado a la alimentación después de su concentración.

La fase acuosa ácida así recargada de formol (concentración en ácido del 10% y en formol del 21%) es reenviada a la entrada del reactor. El consumo de formol puro alcanza así 1,09 kg./hora.

10.- La fase orgánica, neutralizada con sosa, es sometida a una destilación fraccionada continua. Se obtiene así 0,12 kg./hora de isobuteno y 1,8 kg./hora de ciclohexano, que son reciclados a la alimentación después del agregado de isobuteno (1,08 kg./hora) a fin de proporcionar 3 kg./hora de solución con un 40% por peso de isobuteno en ciclohexano. Se obtiene además 1,96 kg./hora de 4,4 dimetilmetadioxano, lo que corresponde a un rendimiento gramo-molecular del 87,5% con relación al isobuteno transformado y del 93% con relación al formaldehído transformado.

20.- El residuo de la destilación es retirado continuamente a razón de 0,16 kg./hora.

EJEMPLO 5.

25.- Se repite el ejemplo 4, sustituyendo el reactor provisto de anillos Raschig por la columna pulsada del ejemplo 3, y la solución del 40% de isobuteno en ciclohexano por una solución del 15%, por peso, de isobuteno en el cetano utilizada a razón de 8 kg./hora, teniendo la solución acuosa la siguiente composición:

Agua:	49% por peso
Formaldehído:	21% " "
Acido fosfórico:	30% " "

30.- Se obtiene así el 4,4 dimetilmetadioxano con un rendimien-

251180



to del 86% con relación al isobuteno transformado y del 91,3% con relación al formaldehído transformado.

EJEMPLO 6.

5.- Se repite el ejemplo 4 sustituyendo la solución de formol utilizada para efectuar la recarga en formol de la solución acuosa ácida por paraformaldehído, a razón de 1,12 kg./hora. La solución acuosa empobrecida en formol pasa entonces a una unidad de despolimerización del paraformaldehído con 96% de formaldehído, de donde vuelve a salir con la concentración inicial en formol del 21%.

10.- El 4,4 dimetilmetadioxano se obtiene entonces con un rendimiento del 85,5% con relación al isobuteno transformado y del 94% con relación al formaldehído transformado.

EJEMPLO 7

15.- Se repite el ejemplo 4, pero haciendo pasar la solución acuosa ácida de formol y la solución orgánica paralelamente a 3 reactores dispuestos en serie, en cada uno de los cuales se agita la mezcla reactiva por medio de una turbina que gira a 2000 rpm.

20.- El 4,4 dimetilmetadioxano es obtenido con un rendimiento del 86,5% con relación al isobuteno transformado y del 91% con relación al formaldehído transformado.

EJEMPLO 8.

25.- Se repite el ejemplo 4 a 55°C. sustituyendo la solución orgánica por una solución del 40% por peso de isobuteno en una fracción de destilación de petróleo con punto de ebullición entre 60 y 80°C. previamente hidrogenada para eliminar las impurezas y transformar las olefinas y los aromáticos en compuestos saturados. Además, la propia solución acuosa ácida de formol es sustituida por una solución de composición:

30.-	Agua	64% por peso
	Formol	21% " "

251180



Acido sulfúrico 15% por peso

La adición de formaldehído se realiza en una unidad de despolimerización de paraformaldehído. La cantidad de éste, con un 98% de formaldehído, consumida en esta unidad alcanza 1,12 kg./hora.

5.- El 4,4 dimetilmetadioxano se obtiene entonces con un rendimiento del 85,5% con relación al isobuteno transformado y del 92% con relación al formaldehído transformado.

EJEMPLO 9

10.- Se repite el ejemplo 4 sustituyendo la solución de isobuteno en ciclohexano por una solución a igual concentración de isobuteno en decano. El rendimiento en 4,4 dimetilmetadioxano no se modifica.

EJEMPLO 10.

Se repite el ejemplo 4 sustituyendo el ciclohexano por un volumen igual de isopropilciclohexano.

15.- El rendimiento en 4,4 dimetilmetadioxano alcanza el 87% con relación al isobuteno y el 95,5% con relación al formaldehído transformado.

20.- Hecha la descripción que antecede hemos de añadir que los detalles de realización de la idea expuesta pueden variar, sin que por ello cambie la esencia de la invención que es la que se desprende de los párrafos precedentes y la que se reivindica en la siguiente

N O T A

En resumen: el Certificado de Adición que se solicita, recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

25.- 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 240.825 para "Un procedimiento selectivo de fabricación del 4,4 dimetilmetadioxano", consistentes en disolver isobuteno en un disolvente que, en las condiciones operatorias utilizadas, es prácticamente inerte frente a los elementos constitutivos de la mezcla reactiva, insoluble en la solución acuosa y ácida de formaldehído y capaz de extraer de ella selec-

30.-

251180



tivamente los productos de la reacción.

2. Mejoras según la reivindicación 1, consistente en efectuar continuamente y en un solo aparato las operaciones de reacción y de extracción.

5.- 3. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que el citado disolvente es elegido entre los hidrocarburos olefínicos primarios y secundarios, parafínicos y nafténicos que contengan un número de átomos de carbono por lo menos igual a 3 y preferentemente comprendido entre 4 y 16.

10.- 4. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque son aplicables al caso en que la fuente de isobuteno es un corte en C<sub>4</sub> y por el hecho de que el disolvente está constituido en su totalidad o en parte por los hidrocarburos parafínicos y olefínicos que acompañan al isobuteno en el citado corte.

15.- 5. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas además por el hecho de que el isobuteno disuelto en el disolvente es introducido en el reactor a contra-corriente con relación a la solución acuosa y ácida de formaldehído.

20.- 6. Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque la solución de isobuteno en el disolvente está constituida por un corte de destilación en C<sub>4</sub>.

25.- 7. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer el 1er. Certificado de Adición que se solicita: Mejoras en el objeto de la patente principal núm. 240.825 para "Un procedimiento selectivo de fabricación del 4,4 dimetilmetadioxano".

Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de diecisiete páginas escritas a máquina, por una sola cara.

Madrid, 30 de julio de 1959

ALFONSO UNGRIA