

PATENTE DE INVENCION

B.968/T.

280891

18 SEP



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de alcoholes
"primarios".

Solicitante:

FECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et
Electrometallurgiques, entidad francesa, domiciliada
en 23 Rue Balzac, PARIS, Francia.

La presente invención, resultante de las
investigaciones de Messieurs Georges WETROFF y Emile
TREBILLON, tiene por objeto un procedimiento nuevo de
preparación de alcoholes primarios alifáticos, esencial-
mente de 8 átomos de carbono, a partir de hidrocarburos
constituidos principalmente por butenos.

Ya es conocido preparar los referidos
alcoholes a partir de hidrocarburos constituidos
principalmente por butenos normales prácticamente

280891 12

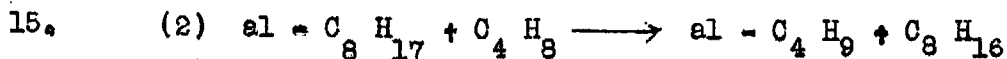
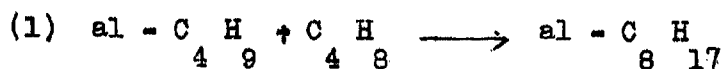


- 2 -

exentos de iso-buteno, por formación intermedia de octeno catalizado por aluminio-butilo, después de aluminio-octilo seguida de una reacción de oxidación de este último y de una reacción de hidrolisis.

5. Se purifica la materia prima por destilación de los hidrocarburos ligeros - tales como el propileno en particular - y pesados y eliminación de las impurezas reactivas tales como humedad, oxígeno, butadieno, derivados acetilénicos, derivados sulfurados CO , COS ,
2
etc...
- 10.

La dimerización de los butenos tiene lugar según las reacciones esquemáticas siguientes, en presencia de un aluminio-alcohilo como catalizador:



empleándose la indicación "al -", según el uso, para designar 1/3 de átomo/g. de aluminio en estado combinado.

20. Los butenos no transformados se separan, después el dimero se destila y el catalizador se recicla. Este dimero se utiliza para preparar el aluminio-octilo por reacción del aluminio y el hidrógeno.

25. El aluminio-octilo se oxida después, por lo general en presencia de un diluyente y el octilato de aluminio resultante se hidroliza finalmente en alcohol y alumina.

Este procedimiento presenta cierto número de inconvenientes:

280891



- 3 -

Se sabe que un catalizador del tipo aluminio alcoholo es muy sensible a las impurezas reactivas tales como se han citado anteriormente, las cuales son peligrosas para su actividad, aun cuando estén presentes en una

5. proporción relativamente muy reducida.

Sin embargo, esta proporción nociva aumenta grandemente por la necesidad segun los procedimientos conocidos, de reciclar constantemente el catalizador. Los menores vestigios de estas impurezas ejercen entonces,

10. una acción acumulativa de destrucción sobre el catalizador, el cual se hace inactivo después de un número relativamente reducido de ciclos.

Es pues indispensable , cuando se opera segun el procedimiento descrito anteriormente, efectuar

15. una eliminación muy intensa de las impurezas de la materia prima y realizar una hermeticidad prácticamente absoluta de la instalación en relación con la atmósfera. A título de ejemplo, para evitar un consumo prohibitivo de catalizador, la eliminación de agua en la materia

20. prima debe ser intensa de preferencia hasta un valor del orden de 10 partes por millón, la eliminación de butadieno hasta un valor del orden de 200 partes por millón, etc...

Exigencias tan severas arrastran complicaciones técnicas considerables, y, por consiguiente, gastos

25. suplementarios elevados.

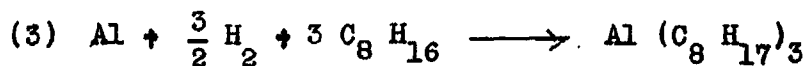
Además, el reciclado del catalizador presenta igualmente el inconveniente de provocar su calentamiento prolongado y de dar lugar a un cracking parcial de los aluminio-alcoholos con correlativamente pérdida parcial

30. de actividad y aparición de diversas impurezas.



- Por otra parte, según lo ha establecido la Sociedad solicitante, el procedimiento de dimerización termina en un consumo prohibitivo de catalizador, por cuanto que los butenos que sirven de materia prima principal contienen 5% en peso alrededor o más, de isobuteno, de modo que, en este caso, este procedimiento se hace prácticamente inempleable; para evitar tal inconveniente, se podría eliminar el isobuteno de la mezcla de buteno, antes de emprender la dimerización, pero tal eliminación sería onerosa y complicada.
- 5.
- 10.

- Por otra parte, se sabe que la síntesis de un derivado alcoholado del aluminio a partir de aluminio, de hidrógeno y de olefina vá acompañado siempre de pérdidas de olefina por hidrogenación de ésta. En el procedimiento de dimerización, se obtiene intermediariamente el aluminio-octilo según la reacción (1) antedicha, pero no se evita su disociación según la reacción (2) dada anteriormente y se debe, por consiguiente, volver a efectuar la síntesis a partir de octeno según la reacción:
- 15.
- 20.



Las pérdidas en olefina por hidrogenación se apoyan pues sobre el dimero relativamente costoso.

- Por otra parte, el buteno-2 utilizado, netamente menos reactivo que el buteno-1, escapa en gran parte, y hasta en su totalidad, a la dimerización y se acumula en los subproductos de la dimerización, considerados como inactivos y, por consiguiente, de valor muy reducido.
- 25.



Por ultimo, la reacción de oxidación a la que está sometido el aluminio ootilo, se conoce por ser peligrosa. Toma fácilmente una marcha explosiva y puede dar lugar al fenomeno de autoinflamación de la mezcla de aire y de compuestos orgánicos, por ejemplo en

5. razón de un recalentamiento local.

La Sociedad solicitante ha puesto a punto los medios que permiten remediar los inconvenientes indicados anteriormente.

10. Ha establecido, la solicitante, segun el presente invento, un nuevo procedimiento de preparación de alcoholes primarios alifáticos esencialmente de 8 átomos de carbono, a partir de hidrocarburos constituidos principalmente por buteno por formación intermedia de derivados alcoholados de aluminio seguida de una

15. reacción de oxidación de estos últimos y después de una reacción de hidrolisis, en el que se efectúan en combinación las etapas siguientes:

a) Se someten los referidos hidrocarburos

20. que contienen alrededor del 5% en peso o más de isobuteno y/o alrededor del 10% en peso o más de buteno normales, a una reacción denominada "de crecimiento", mediante una puesta en contacto con un derivado alcoholado de aluminio que contiene principalmente aluminio-butilos, a una

25. temperatura comprendida entre 130° C. alrededor y 280° C. alrededor, más particularmente a una temperatura comprendida entre 180° C alrededor y 200° C alrededor, a una presión comprendida entre 20 kg./cm² alrededor y 400 kg./cm² alrededor, más particularmente entre

30. 55 kg./cm² alrededor y 110 kg./cm² alrededor, la



relación A entre , por una parte, el número de valencias-gramo de aluminio fijadas al aluminio-alcoholo utilizado en la reacción de crecimiento y por otra parte el número de moléculas-gramo de buteno-1 total presente tanto en forma fija al aluminio como en forma libre, eligiéndose entre 0,18 y 2,1 , más particularmente entre 0,4 alrededor y 0,9 alrededor , realizándose la reacción de crecimiento segun la fórmula (1) antedicha.

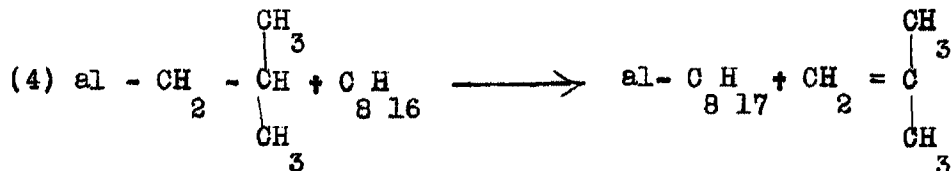
5. b) Se separan los butenos no transformados en la reacción de crecimiento a una temperatura comprendida entre 50° alrededor y 200° C. alrededor, y más particularmente entre 100° C. alrededor y 180° C. alrededor a una presión comprendida entre 0,2 kg./cm² alrededor y 10 kg./cm² alrededor y más particularmente entre 1 y 5 kg./cm² alrededor; después se trata una parte de preferencia enriquecida en buteno-2 por aluminio e hidrógeno, segun los procedimientos conocidos, y se obtiene mediante este tratamiento la totalidad del aluminio-alcoholo requerido para la reacción de crecimiento antedicho.

10. e) Se someten los productos de la reacción de crecimiento, previamente separados de los butenos no transformados, a la acción de olefinas compuestas principalmente de α -octenos procedentes de una fase ulterior del procedimiento y se realiza con ayuda de estas olefinas sucesivamente:

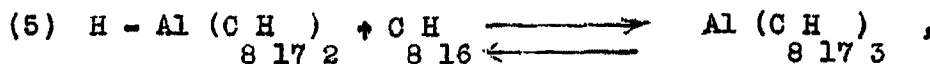
15. - la reacción de desplazamiento de los grupos isobutilo todavía presentes en forma de aluminio-isobutilo después de la reacción de crecimiento a una temperatura comprendida entre 90° C. alrededor y 220° C.



alrededor, mas particularmente entre 125° C. alrededor y 160° C. alrededor efectuándose esta reacción de desplazamiento segun la fórmula esquemática:



5. - La reacción de alcoholación de los monohidru-
ros de aluminio-dialcoholo que salen de la reacción de
crecimiento, a una temperatura comprendida entre 75° C.
alrededor y 140° C. alrededor y más particularmente
entre 100° C. alrededor y 110° C. alrededor, realizándose
esta reacción de alcoholación segun la fórmula:
- 10.



- Las reacciones de desplazamiento y de alcohola-
ción antes mencionadas se efectúan a una presión com-
prendida entre 0,5 kg/cm² alrededor y 10 kg./cm² alrededor
y más particularmente a presión atmosférica;
- 15.

- La separación de las expresadas olefinas
a una temperatura inferior a 100° C. alrededor, más
particularmente comprendida entre 40° y 75° C. alrededor;

- El reciclado en las reacciones de despla-
zamiento y de alcoholación antedichas de las olefinas
así preparadas, la relación B del peso de las olefinas
recicladas al peso de los productos de la reacción
de crecimiento desprovistos de los butenos no transforma-
dos se encuentra comprendida entre alrededor de 0,02 y
alrededor de 1 y más particularmente entre alrededor de
- 20.
- 25.



0,07 y alrededor de 0,40.

La figura tiene por objeto ilustrar mejor la circulación de los fluidos segun el procedimiento de la presente invención, más particularmente en su relación en continuo.

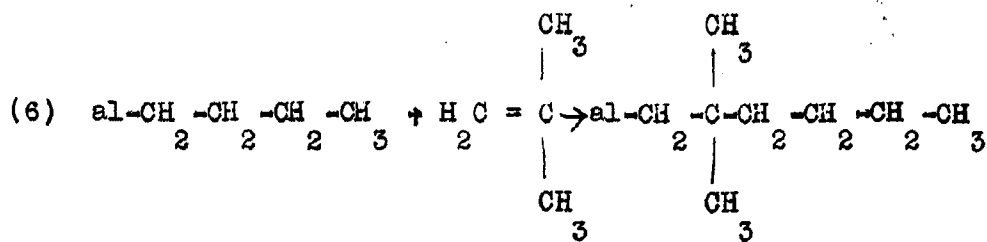
5. (1) representa una fracción de butenos purificados, 2 el reactor de crecimiento, 3 el aparato de separación de los butenos no transformados, 31 los butenos no transformados que salen de dicho aparato,
10. 4 el aparato de fraccionamientos, 41 la fracción enriquecida en isobuteno y 42 la fracción enriquecida en buteno-2 que sale de dicho aparato, 5 el reactor para la síntesis del aluminio-butilo, 51 el aluminio y 52 el hidrógeno introducidos para dicha síntesis, 6 el aparato de desgasi-
15. ficación, 61 el disolvente en C_4 que sale de dicho aparato que es dirigido hacia el reactor de oxidación, 62 el aluminio butilo introducido en el reactor 2, 7 el aparato para el desplazamiento de los grupos isobutilo, 71 la fracción enriquecida en isobuteno que sale del
20. referido aparato, 8 el reactor de alcoholación del monohidruro de aluminio di-octilo, 9 el aparato de separación de los octenos libres, 91 el reciclado de los octenos libres, 92 la extracción de una pequeña proporción de estos octenos, 10 el reactor de oxidación, 101 el
25. oxígeno introducido en este último, 61 el disolvente en C_4 ya indicado mas arriba y procedente de la desgasi-ficación del aluminio-butilo, 11 el aparato de hidrolisis de los alcoholatos de aluminio, 111 el disolvente en C_4 recuperado durante la hidrolisis, 12 la instala-
30. ción de separación de los alcoholes.



La sociedad solicitante ha determinado en primer lugar, segun se explica precedentemente, que el procedimiento de dimerización cesa de ser aplicable industrialmente cuando los butenos que sirven de materia prima principal contienen más de 5% en peso alrededor de isobuteno.

Ha descubierto además la solicitante, que las razones de esta anomalía son las siguientes:

5. - el isobuteno puede fijarse sobre el aluminio-butilo segun la reacción :



15. -el aluminio (dimetil-2,2-hexilo) formado no posee aptitud alguna para una reacción segun la ecuación global (2) indicada anteriormente.

20. - resulta de ello una pérdida progresiva de actividad del catalizador, a consecuencia de la acumulación de tales moléculas en el curso de los reciclados sucesivos, inutilizándose rápidamente el expresado catalizador.

25. La Sociedad solicitante ha determinado que el medio de evitar esta destrucción progresiva del catalizador consiste en suprimir sus reciclados sucesivos y reducir a un valor lo más reducido posible la disociación del aluminio-octilo expresada por la reacción (2) antedicha, poniendo en presencia de los



butenos que sirven de materia prima una proporción A comprendida entre límites bien definidos de aluminio unido al estado de aluminio alcoholado.

5. El empleo de este medio para superar las dificultades señaladas precedentemente, debidas a la presencia de isobuteno en la materia prima no podia en modo alguno preverse según el estado de la técnica.

10. Entre los progresos industriales realizados con el nuevo procedimiento se puede citar que:

- El procedimiento según el invento es el único que es aplicable directamente a lotes de butenos que contienen más de alrededor del 5% en peso o más de isobuteno, con objeto de su transformación en alcoholes octílicos, sin que sea necesaria eliminación alguna preliminar de isobuteno;

15. - Además, permite valorizar el buteno-2 y el isobuteno contenidos en los referidos lotes, fabricando a la vez alcoholes octílicos cuya composición es poco diferente prácticamente de la del procedimiento clásico.

20. Hasta ahora, según se ha indicado anteriormente, los butenos separados a la salida de la dimerización contenían una proporción muy importante de buteno-2
25. inicialmente presente en la materia prima y se trataban los expresados butenos así separados como productos inertes de reducido valor. Ahora bien, según el invento, se pueden dividir los expresados butenos en una fracción rica en isobuteno, que puede valorizarse
30. por ejemplo, en la fabricación de poli-isobuteno o de

18 SEP 1962
391

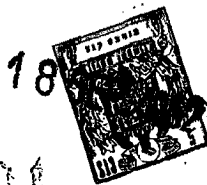

ácido hidroxibutírico y una fracción enriquecida en buteno-2. Este último es reactivo en relación con el aluminio y el hidrógeno y puede así entrar en el circuito en estado valorizado de aluminio n-butilo. Por otra parte, los butenos que salen de la

5. reacción de desplazamiento son ricos en isobuteno, según se define anteriormente y pueden valorizarse por ejemplo en la fabricación de poliisobutenos o de ácido hidroxibutírico.

- Se ha descrito anteriormente que en el procedimiento clásico, las pérdidas en olefinas por hidrogenación de éstas durante la síntesis de un dimero alcoholado a partir de aluminio, de hidrógeno y de olefinas se influyen sobre el octeno relativamente costoso. Por el contrario, según la presente invención se puede hacer sufrir la pérdida por hidrogenación sobre olefinas consideradas hasta ahora como subproducto de reducido valor.

15. - No es tampoco necesario, debido al hecho de la supresión de todo reciclado de aluminio-alcoholo, eliminar las impurezas reactivas de un modo tan severo como en el procedimiento clásico y los medios utilizados para la purificación son, por consiguiente, menos onerosos. Por ejemplo, la presencia de 0,5% de butadieno en la fracción de butenos utilizada no proporciona perturbación alguna a la operación.

- Se evita gracias a la supresión de este reciclado el cracking del aluminio-alcoholo por calentamiento prolongado. Según una modalidad del presente invento, se efectúa la reacción de oxidación en presencia de un disolvente constituido esencialmente por una mezcla de butanos y butenos, a una presión correspondiente a la ebullición del disolvente a una temperatura comprendida entre 0° C. alrededor y 120° C. alrededor y más particularmente entre 30° C. alrededor y 60° C. alrededor. La expresada presión está comprendida entre 1 y 25 kg/cm² alrededor y más particularmente entre 4 y 7 kg/cm²



alrededor.

280891

5. Se elige como relación de las presiones parciales de dicho disolvente y de oxígeno, un valor igual o superior a 3 alrededor, lo cual coloca la mezcla muy por encima del límite superior de explosión de dicho disolvente en el oxígeno, en presencia de aluminio-alcoholo. El procedimiento según la presente invención permite pues suprimir prácticamente el peligro de explosión o de incendio durante la oxidación.
- 10.

Según una modalidad del invento, se realizan en continuo las diferentes fases del nuevo procedimiento.

15. La purificación de las fracciones de butenos con objeto de eliminar de ellos las impurezas reactivas, así como la hidrólisis de los alcoholatos de aluminio y la separación de los alcoholes se efectúan según cualesquiera de los procedimientos en sí conocidos.

20. El ejemplo que viene a continuación, que en modo alguno puede considerarse de una manera limitativa, tiene por objeto una mejor ilustración del invento.

EJEMPLO.

25. Se elige como materia prima una fracción de butenos purificados, obtenida por cracking, rectificación y purificación de hidrocarburos de tipo petrolífero por extracción de butadieno, definido sensiblemente según el cuadro nº 1 que viene a continuación:

CUADRO N° 1.

189
280891



5.

Producto	g/h	mol/h
Buteno-1	1.660	29,7
Buteno-2	1.360	24,2
i-buteno	2.630	47,0
Propileno	10	0,3
Saturados	340	6,1
Total	6.000	107,3

10.

y que se introduce en el reactor de crecimiento. El propileno puede reaccionar, dando con los butenos co-dimeros de 7 átomos de carbono.

En este reactor se introduce igualmente aluminio-alcoholo sensiblemente segun el cuadro n° 2 que se expresa a continuación:

15.

CUADRO N° 2.

20.

Producto	g/h	mol/h
Al H ₃	240	8
n-buteno	400	7,15
i-buteno	700	12,5
Diversos	160	4,35
Total de las olefinas unidas a Al	1.500	24



280891

Observación:

La designación Al H₃ representa, según el uso, las cantidades de aluminio y de hidrógeno correspondientes a dichos símbolos y no quiere decir en modo alguno que se utilicen algún trihidruro de aluminio o de olefinas libres.

5.

El Cuadro N° 2 indica las proporciones de olefinas libres unidas al hidruro de aluminio en forma de aluminio-trialcoholo o de hidruro de aluminio dialcoholo y definen pues la composición del aluminio-alcoholo empleado.

10.

Se efectúa la reacción a una temperatura de 190° C. alrededor y una presión de 100 kg./cm² alrededor.

15.

La relación A es igual a :
$$\frac{8 \times 3}{29,7 + 7,15} = 0,65$$

A la salida de este reactor, se separan a una temperatura de 150° C. alrededor y a una presión de 3 kg./cm² alrededor, los butenos no transformados, definidos según el Cuadro n° 3, siguiente:

20.

CUADRO N° 3.

25.

Producto	g/h	mol/h
Buteno-1	110	1,97
Buteno-2	1.410	25,2
1-buteno	2.360	42
Saturados	340	5,86
Total	4.220	75,03

280891



Se someten estos hidrocarburos a un fraccionamiento y se les divide en una fracción de cabeza enriquecida en isobuteno, sensiblemente segun el Cuadro nº 4, siguiente:

5.

CUADRO Nº 4.

Producto	g/h	mol/h
Buteno-1	48	0,86
Buteno-2	90	1,61
i-buteno	1,206	21,6
Saturados	120	2,15
Total	1.464	26,22

10.

y una fracción de cola enriquecida en buteno-2 y conforme sensiblemente al Cuadro Nº 5 , siguiente:

CUADRO Nº 5.

15.

Producto	g/h	mol/h
Buteno-1	42	0,75
Buteno-2	1,310	23,4
i-buteno	1.150	20,6
Saturados	220	4,0
Total	2.722	48,75

20.

Se prepara, según uno cualquiera de los medios conocidos, el aluminio-butilo, por introducción

280891⁷⁸



en el reactor correspondiente a esta fabricación, de la fracción enriquecida en buteno-2 y definida en el Cuadro nº 5 antedicho, así como:

216 g/h de aluminio (8 mol./h.)

5. y

84 g./h. de hidrógeno (42 mol./h)

A la salida de este reactor, se procede a la separación de los hidrocarburos que no hayan reaccionado, conforme sensiblemente al Cuadro nº 6 siguiente:

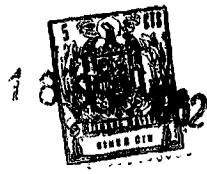
10. CUADRO Nº 6.

Producto	g/h	mol/h
Buteno-1	6	0,1
Buteno-2	227	4,1
i-buteno	22	0,4
15. Saturados	1.195	21,2
Total	1.450	25,8

Se emplean estos últimos hidrocarburos como disolvente para la oxidación, según se describirán más adelante.

20. La fracción enriquecida en i-buteno puede utilizarse entre otras, en la fabricación de poliisobuteno o de ácido hidroxibutírico.

25. Se introducen los productos que salen del "crecimiento" y desprovistos de los butenos no transformados en un aparato donde se efectúa la reacción de desplazamiento de los grupos isobutilo a presión



atmosférica a 150° C. alrededor después de haber introducido en el referido aparato olefinas de 8 átomos de carbono esencialmente al caudal de 1.000 g/h., o sean 8,9 mol/h (en C).

- 5. Por los cuadros N° 1, N° 2 y N° 3, se calcula fácilmente que la relación B es igual sensiblemente a 0,30.

Se recogen aparte los hidrocarburos ricos en isobuteno, procedentes del desplazamiento, sensiblemente conforme a los datos del cuadro N° 7 siguiente:

- 10.

CUADRO N° 7.

Producto	g/h	mol/h
n-buteno	53	0,94
iso-buteno	405	7,25
Saturados	12	0,21
Total	470	8,4

- 15.

Se pueden utilizar estos hidrocarburos en la fabricación de los poli-isobutilenos o de ácido hidroxibutílico.

- 20.

Se ponen en contacto los productos que salen de la reacción de desplazamiento y desprovistos de la fracción rica en i-buteno, en un aparato de alcoholación a presión atmosférica y a una temperatura de alrededor de 100° a 110° C.

- 25.

A la salida de dicho aparato, se procede a la



28

separación por destilación de las olefinas libres
- las cuales tienen esencialmente 8 átomos de carbono-a
una presión de 3 mm. de mercurio y a una temperatura
de alrededor de 70° C.

5. Se recicla en la reacción de desplazamiento las cantidades descritas anteriormente de dichas olefinas libres y se elimina una pequeña proporción: 40 g/h (0,36 mol/h, expresado en octeno) que por otra parte se valoriza.
10. Se trata el aluminio-octilo bruto, después de destilación de las olefinas libres, en un reactor con 384 g/h de oxígeno, o sean 12 mol./h y con la mezcla de hidrocarburos definida en el cuadro nº 6 antedicho y utilizada como disolvente de oxidación.
15. Se practica la oxidación a una temperatura de 50° C. alrededor a una presión de 6 kg/h alrededor y una presión de oxígeno del orden de 1 kg/cm². Dada la reducida relación de la presión parcial del oxígeno a la del disolvente, se elimina prácticamente el peligro de explosión o de incendio.
20. Después de hidrólisis, la cual tiene lugar según cualquier procedimiento conocido, se recoge como subproducto, el disolvente de oxidación.

Se obtiene finalmente ,después de secado y separación por fraccionamiento los productos sensible- mente según el Cuadro Nº 8 que se cita a continua- ción:

18 SEP 1951

CUADRO N° 8. 283891

Producto	g/h	mol/h
Alcoholes C ₄ y < C ₄	755	10,38 (en C ₄)
Carburos saturados en C ₈	135	1,35 (en C ₈)
Alcoholes en C ₈	1.600	12,3 (en C ₈)
Alcoholes > C ₈ ...	120	0,76 (en C ₁₀)
Total	2.610	24,79

5. La fracción denominada "alcoholes en C₈" tiene una composición correspondiente sensiblemente al cuadro n° 9 siguiente:

CUADRO N° 9.

Producto	% en peso
Etil-2-hexanol	80
Dimetil-2-2-hexanol	10
Etil-2-metil-4-pentanol .	6
Octanol-1	2
Metil-2-hexanol	2
Total	100

15. Este alcohol suministra particularmente plasticizantes de excelente calidad, por ejemplo, el ester o-ftálico.

20.



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 20 de septiembre de 1961 n° PV 873.659, accogiéndose,
10. por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la preparación de alcoholes primarios"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento de preparación de alcoholes primarios alifáticos esencialmente de 8 átomos de carbono, por formación intermedia de derivados alcoholados de aluminio seguida de una reacción de oxidación
20. de estos últimos y después una reacción de hidrólisis, caracterizándose porque se efectúan en combinación, a partir de hidrocarburos constituidos principalmente por butenos, las etapas siguientes: a) se someten los referidos hidrocarburos a una reacción denominada de
25. "crecimiento" mediante la puesta en contacto con un derivado alcoholado del aluminio que contiene principalmente aluminio-butilos a una temperatura comprendida entre 130° C. alrededor y 280° alrededor, a una presión comprendida entre 20 kg/cm² alrededor y 400 kg/cm² alrededor:
30. la relación A entre, por una parte, el número

280891 18 SEP 1967



- de valencias-gramo de aluminio fijadas al aluminio-alcoholo utilizado en la reacción de crecimiento y, por otra parte, el número de moléculas-gramo de buteno-1 total presente, tanto en forma fija al aluminio como en forma libre, está comprendida entre 0,18 y 2,1 :
5. b) se separan los butenos no transformados en la reacción de crecimiento y después se trata una parte con aluminio e hidrógeno y se obtiene por este tratamiento la totalidad del aluminio-alcoholo requerido para la reacción de crecimiento antedicha;
 10. c) se someten los productos de la reacción de crecimiento, previamente separados de los butenos no transformados a la acción de olefinas compuestas principalmente de α -octenos y se realiza acon ayuda de dichas olefinas sucesivamente:
 15. la reacción de desplazamiento de los grupos iso-butilo aun presentes en forma de aluminio-isobutilo despues de la reacción de crecimiento, a una temperatura comprendida entre 90° C.alrededor y 220° C.alrededor;
 20. la reacción de alcoholación de los dialcoholo monohidru-ros de aluminio que salen de la reacción de crecimiento, a una temperatura comprendida entre alrededor de 75° C. y alrededor de 140° C, efectuandose estas reacciones de desplazamiento y de alcoholación antedichas, a una presión comprendida entre 0,5 kg/cm2 alrededor y
 25. 10 kg/cm2 alrededor; la separación de las referidas olefinas a una temperatura inferior a 100° C. alrededor;
 30. el reciclado en las reacciones de desplazamiento y de alcoholación antedichas de las olefinas así/separadas, estando comprendida la relación B del peso de las olefinas recicladas al peso de los productos de la

18 SEP 1977



- 22 -

28082/80891

reacción de crecimiento desprovistos de butenos no transformados, entre 0,02 alrededor y 1 alrededor.

5. 2^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se elige como materia prima hidrocarburos constituidos principalmente por butenos y que contienen 5% alrededor en peso o más de isobuteno.

10. 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se eligen como materia prima hidrocarburos constituidos principalmente por butenos y que contienen 10% alrededor o más en peso de butenos normales.

15. 4^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se efectúa la reacción de crecimiento a una temperatura comprendida entre 180° C alrededor y 200° C. alrededor.

5^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se efectúa la expresada reacción de crecimiento a una presión comprendida entre 55 kg/cm² alrededor y 110 kg/cm² alrededor.

20. 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se toma como relación A entre, por una parte el número de valencias-gramo de aluminio fijado al aluminio-alcoholo utilizado en la reacción de crecimiento y, por otra parte, el número de moléculas-gramo de buteno-1 total presente, tanto en forma fija al aluminio como en forma libre, un valor comprendido entre 0,4 alrededor y 0,9 alrededor.

25. 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se realiza la separación de los butenos no transformados en la reacción de crecimiento

30.



- 23 -

a una temperatura comprendida entre 50° C. alrededor y 200° C alrededor y a una presión comprendida entre 0,2 kg/cm² alrededor y 10 kg/cm² alrededor.

8°.- Procedimiento, según la reivindicación

5. 1ª, caracterizado porque se efectúa esta separación a una temperatura comprendida entre 100° C. alrededor y 180° C alrededor.

9°.- Procedimiento según la reivindicación

10. 1ª, caracterizado porque se efectúa esta separación a una presión comprendida entre 1 kg/cm² alrededor y 5 kg/cm² alrededor.

10°.- Procedimiento según la reivindicación

15. 1ª, caracterizado porque se dividen los butenos no transformados en la reacción de crecimiento y se separan a la salida de ésta en una fracción enriquecida en isobuteno y una fracción enriquecida en buteno-2, se trata esta última fracción con aluminio e hidrógeno y se obtiene, por este tratamiento la totalidad del aluminio-alcoholo requeridos para la reacción de crecimiento antedicha.
- 20.

11°.- Procedimiento según la reivindicación

25. 1ª, caracterizado porque se efectúa la reacción de desplazamiento de los grupos iso-butilo, aun presentes en estado de aluminio isobutilo después de la reacción de crecimiento a una temperatura comprendida entre 125° C. alrededor y 160° C. alrededor.

12°.- Procedimiento según la reivindicación

30. 1ª, caracterizado porque se efectúa la reacción de alcoholación de los monohidruros de aluminio dialcoholo que salen de la reacción de crecimiento, a una temperatura



78 SEP 1951

280891

comprendida entre 100° C. alrededor y 110° C. alrededor.

13°.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se efectúan las reacciones de desplazamiento de los grupos iso-butilo y de alcoholación del monohidruro de aluminio-alcoholo sensiblemente a la presión atmosférica.

5.

14°.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se separan las olefinas que salen de la reacción de crecimiento, después de haber efectuado la alcoholación del monohidruro de aluminio-dialcoholo, a una temperatura comprendida entre 40° C alrededor y 75° C alrededor.

10.

15°.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se toma como relación B del peso de las olefinas recicladas en la reacción de crecimiento al peso de los productos de la reacción de crecimiento desprovistos de butenos no transformados, un valor comprendido entre 0,07 alrededor y 0,40 alrededor.

15.

16°.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se efectúa la oxidación en presencia de un disolvente constituido esencialmente por una mezcla de butanos y de butenos, siendo la relación de las presiones parciales del citado disolvente y del oxígeno igual o superior a alrededor de 3.

20.

25.

17°.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se efectúa la oxidación en presencia de un disolvente constituido esencialmente por una mezcla de butanos y de butenos, a una presión corres-

30.

18 SEP 1962
280891

- 25 -

pondiente a la tensión de vapor del disolvente a una temperatura comprendida entre 0° C alrededor y 120° C alrededor, a una presión comprendida entre 1 kg/cm² alrededor y 25 kg/cm² alrededor.

5. 18°.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se efectúa la citada oxidación a una temperatura comprendida entre 30° C alrededor y 60° C. alrededor.

10. 19°.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se efectúa la mencionada oxidación a una presión comprendida entre alrededor de 4 kg/cm² y alrededor de 7 kg./cm².

15. 20°.- Procedimiento para la preparación de alcoholes primarios; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 SEP. 1962

PECHINEY, Compagnie de Produits

Chimiques et Electrometallurgiques.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET