

51 FEB 1964

P.- 25.783

Case 1015



294388

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

que se presenta para unir a la solicitud  
de

**PATENTE DE INVENCION**

formulada el 11 de diciembre de 1963, con el nº 294.388

en

**ESPAÑA**

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad  
norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des  
Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

**"UN METODO DE PREPARAR UN HIDROCARBURO OLEFINICO"**

Esta invención se refiere a la preparación de un  
hidrocarburo olefínico a partir de un hidrocarburo más  
saturado que tiene la misma configuración de cadena de  
carbono que el hidrocarburo olefínico deseado. La inven-  
5 ción se refiere más en particular, a un procedimiento  
continuo para la preparación de un hidrocarburo olefíni-  
co mediante operaciones que incluyen la bromación del hi-  
drocarburo más saturado, la eliminación de bromuro de hi-  
drógeno del producto de bromación para formar la olefina,  
10 y la recuperación y reciclado del bromo para utilizarlo de

nuevo en dicha bromación.



La deshidrogenación de hidrocarburos por métodos  
términos o catalíticos, en un proceso altamente endotér-  
mico, es decir, que requiere la aplicación de una canti-  
dad sustancial de calor. En muchos casos, las temperaturas  
necesariamente elevadas dan como resultado reacciones  
secundarias indeseables, una distribución pobre del pro-  
ducto y la formación de carbón. La inclusión de un acep-  
tador de hidrógeno en el proceso de deshidrogenación,  
altera radicalmente la naturaleza del mismo desde ser un  
proceso endotérmico a ser un proceso exotérmico. Es sa-  
bido en la técnica el utilizar el cloro como aceptador  
de hidrógeno. Por ejemplo, se lleva a cabo fácilmente  
la cloración de un hidrocarburo alcohólico para formar  
un cloruro de alcoholo y cloruro de hidrógeno, así como  
la subsiguiente eliminación de cloruro de hidrógeno de  
dicho cloruro de alcoholo para formar la olefina desea-  
da y cloruro de hidrógeno adicional. Sin embargo, la re-  
cuperación del cloro para volver a utilizarlo, no se  
realiza fácilmente y como resultado de ello, no se lleva  
a efecto de este modo una producción eficaz y económica  
de hidrocarburos olefínicos.

Un objeto de esta invención es presentar un proce-  
so mejorado y continuo para la preparación de un hidro-  
carburo olefínico a partir de un hidrocarburo más satura-  
do de la misma configuración de la cadena de carbono, uti-  
lizando bromo como aceptador de hidrógeno. El proceso im-  
plica las operaciones de bromación de dicho hidrocarburo  
más saturado, la eliminación de bromuro de hidrógeno del  
cerivado bromado resultante para formar la olefina y, en

294388



particular, la recuperación de todo el bromo esencialmente.

5 Por consiguiente, la presente invención proporciona un método de preparar un hidrocarburo olefínico a partir de un hidrocarburo más saturado de la misma configuración de la cadena de carbono, que comprende hacer reaccionar bromo con dicho hidrocarburo más saturado y formar un derivado bromado a una temperatura elevada, en contacto con un sorbente sólido que comprende un óxido de un metal seleccionado del grupo que consiste en calcio, magnesio y zinc, formando así un producto de combinación de sorbente sólido y bromo y un hidrocarburo olefínico, recuperando este último y liberando el bromo del producto de combinación de sorbente sólido y bromo, mediante el tratamiento del mismo con un gas que contenga oxígeno.

10

15

Las características preferidas de esta invención incluyen efectuar la eliminación de bromuro de hidrógeno del hidrocarburo bromado, en contacto con el sorbente sólido y a una temperatura comprendida entre aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 550°C, utilizando como dicho sorbente sólido un óxido de un metal seleccionado del grupo que consiste en calcio, magnesio y zinc, el cual contiene también desde aproximadamente 0,1% en peso hasta aproximadamente 15% en peso de un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre, cerio, hierro, níquel y cobalto, y recuperar el bromo del producto de combinación de sorbente sólido y bromo poniendo en contacto el mismo con un gas que contenga oxígeno, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 50°C y aproxima-

20

25

30

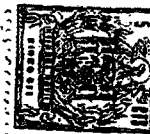
294388



mente 550°C.

El bromo se hace reaccionar inicialmente con etano cuando el producto olefinico deseado es etileno, con propano cuando el producto deseado es propileno o propadieno, con butano cuando el producto deseado es buteno y con butano o con buteno cuando el producto deseado es butadieno. Otros hidrocarburos que pueden ser tratados de acuerdo con el presente método para preparar un hidrocarburo olefinico de la misma configuración de la cadena de carbono, incluyen pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano y similares; también isobutano, isopentano, 2,3-dimetil butano, los metil- y dimetil-pentanos y -hexanos, también las cicloparafinas, incluidas el ciclobutano, ciclopentano, metil ciclopentano, ciclohexano, metil ciclohexano y similares, pueden ser convertidas también en un hidrocarburo olefinico de configuración de cadena de carbono semejante, mediante el método de esta invención.

Las monocolefinas y, preferiblemente las monocolefinas no terminales, pueden ser tratadas de acuerdo con el método de esta invención para obtener un producto diolefinico. Las monocolefinas adecuadas incluyen propileno, 2-buteno, 2-metil-2-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 2-penteno, 2-metil-2-penteno, 3-metil-2-penteno, 2,3-dimetil-2-penteno, 2-hexeno, 3-hexeno, 2-metil-2-hexeno, 2,3-dimetil-2-hexeno, 3-metil-3-hexeno, 3,4-dimetil-3-hexeno, etc., y también cicloolefinas tales como ciclopenteno, ciclohexeno y similares. En general, se pueden preparar hidrocarburos olefinicos de acuerdo con el método presente, a partir de hidrocarburos más saturados de la mis-



ma configuración de cadena de carbono y que contienen hasta aproximadamente 20 átomos de carbono.

Una de las realizaciones preferidas de esta invención se refiere a la preparación de propileno a partir de propano, describiéndose además esta realización con referencia al diagrama de circulación esquemático adjunto.

Con referencia al diagrama de circulación esquemático, el material de partida hidrocarbonado seleccionado, el cual en este caso es propano, se carga a través de la conducción 1 y entra en un bromador 3 mezclado con bromo. Dicho bromo es principalmente bromo de reciclo formado de la manera descrita en lo que sigue y reciclado hasta el bromador a través de la conducción 4, introduciéndose en el proceso a través de la conducción 2, bromo de compensación. El bromo puede ser diluido con nitrógeno o con otro gas inerte, según se desee. El material de partida hidrocarbonado se carga generalmente en el bromador en exceso de la cantidad estequiométrica, es decir en exceso de un mol por cada mol de bromo. El exceso puede ser de 20 moles por mol de bromo. Sin embargo, se prefiere generalmente utilizar una proporción más pequeña. Por ejemplo, en la bromación de propano para formar monobromopropano, se pueden cargar en el bromador el propano y el bromo en una relación molar de aproximadamente 10 a 1. Cuando el producto de bromación deseado es un dibromuro (como es el caso cuando el hidrocarburo definido deseado es una diolefina) y el material de partida es un hidrocarburo saturado, tal como butano, o una monocolefina tal como 2-metil-2-buteno, se reduce más la

294388

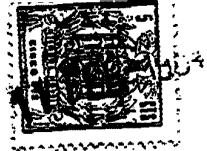


relación molar de hidrocarburo a bromo hasta que llega a ser de aproximadamente 5:1 hasta aproximadamente 1:1. Como es natural, se pueden obtener también dibromuros mediante el reciclo de un producto de bromación monobromado, o utilizando un material de partida monocolefínico como se ha indicado arriba.

Aunque en algunos casos, puede ser conveniente emplear presiones superatmosféricas, por ejemplo para asegurar la circulación controlada de los reaccionantes, la presión no es una variable tan importante con respecto al proceso de bromación o con respecto a las reacciones subsiguientes del proceso de esta invención. Tampoco es necesario que la presión sea regulada para controlar el estado físico de los reaccionantes, ya que éstos pueden reaccionar tanto en fase líquida como en fase gaseosa. La presión puede ser por lo tanto, simplemente presión autógena producida durante el curso de la reacción, o una presión seleccionada por consideraciones puramente económicas y por razones de estabilidad de los reaccionantes particulares a tratar. El propano, por ejemplo, puede ser bromado en fase de vapor a una presión sustancialmente atmosférica.

El bromador puede consistir en un recipiente sin relleno, o puede estar adecuadamente relleno con material sólido en partículas para efectuar una mejor distribución del calor, un mejor entremezclado de los reaccionantes, etc. El material sólido en partículas puede ser un material inerte, tal como anillos de porcelana, trozos de vidrio, o bolas, o bien puede ser catalíticamente activo, tal como óxido de cobre o platino sobre alúmina. En el

294388



presente ejemplo, en el cual se bromo propano a una temperatura de 300°C aproximadamente, se utilizó una columna sin relleno.

5 El hidrocarburo se carga en el bromador mezclado con el bromo a una velocidad que asegure la reacción sustancialmente completa del bromo mezclado con éste. Se puede determinar si la reacción ha sido completada mediante la observación de la corriente de salida del bromador, indicando una corriente incolora la reacción completa del bromo. En el presente ejemplo, en el que se 10 cargan el propano y el bromo en una reacción molar de 10 a 1, se alcanza una reacción sustancialmente completa del bromo para una velocidad espacial de aproximadamente 1000 volúmenes de mezcla reaccionante por volumen unidad de espacio de la zona de reacción por hora y a una temperatura de 300°C aproximadamente. Sin embargo, la velocidad espacial puede abarcar desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 2500. El tiempo de permanencia óptimo en cualquier caso particular depende en parte de 15 la temperatura utilizada. Otros factores incluyen la relación molar de los reaccionantes, del material de partida hidrocarbonado que ha de ser bromado, y de la naturaleza del producto deseado. 20

La bromación puede llevarse a efecto a una temperatura de aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 400°C. 25 La temperatura utilizada en cualquier caso dado, depende del hidrocarburo particular que ha de ser bromado. Las parafinas que contienen un átomo de carbono terciario son, por ejemplo, más fácilmente bromadas que las cicloparafinas o que las parafinas normales y requieren tempera- 30

294388



5 6 7  
turas más bajas, de por ejemplo aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 250°C. Las olefinas se broman fácilmente a una temperatura reducida que puede ser desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 200°C. Como es natural, ya se conoce bien el efecto catalítico de la luz sobre las reacciones de bromación del tipo que se considera aquí.

10 Después de un tiempo de permanencia adecuado, se retira la mezcla de reacción y de bromación desde la zona de bromación y se hace pasar a un separador 6 a través de la conducción 5. La mezcla de reacción que comprende hidrocarburo sin reaccionar, bromuro de hidrógeno y el producto de bromación deseado, se separa en sus partes componentes por destilación fraccionada en dicho separador 6. Cualquier bromuro de hidrógeno que pueda haberse formado en la reacción de bromación es separado por destilación como cabeza y conducido a través de la conducción 7 hasta una zona de oxidación 23 que se describe a continuación. El producto de bromación deseado es retirado del separador a través de la conducción 8 como la fracción de punto de ebullición más alto de la mezcla de reacción. El hidrocarburo en exceso cargado a la zona de bromación en el primer caso, es recuperado del separador como fracción intermedia por medio de la conducción 9, y reciclado a la zona de bromación arriba indicada.

20 25 El producto de bromación retirado a través de la conducción 8, se hace pasar a un sistema en dos etapas que comprende un reactor de eliminación de bromuro de hidrógeno y un regenerador de bromo en cuyo sistema pueden invertirse las funciones de las dos etapas. Así, como

294388

17 FEB 1948



se ha indicado, el producto de bromación pasa por una válvula selectora de cuatro vías 10 y por la conducción 11 hasta una cámara 12 que funciona como reactor de eliminación de bromuro de hidrógeno. La cámara adyacente 16 funciona mientras tanto, como regenerador de bromo. Las funciones de los dos recipientes se invierten periódicamente mediante manipulación de las válvulas selectoras de cuatro vías 10 y 15, para llevar a efecto un tipo continuo de reacción.

Las cámaras 12 y 16 son recipientes con relleno, consistiendo dicho relleno en un material absorbente sólido en forma de partículas. El material absorbente sólido comprende un óxido de un metal seleccionado del grupo que consiste en calcio, zinc y magnesio, preferiblemente este último. Una parte por lo menos del óxido existe en forma de un hidrato del mismo, o de un hidróxido, y el término "óxido" como se utiliza aquí, intenta incluir tales hidratos o hidróxidos.

El material sorbente sólido seleccionado contiene preferiblemente desde aproximadamente 0.1% en peso hasta aproximadamente 15% en peso y, preferiblemente desde aproximadamente 1% en peso hasta aproximadamente 5% en peso, de un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre, cerio, hierro, níquel y cobalto. En una realización preferida, el material sorbente sólido es magnetita que contiene desde aproximadamente 1% en peso hasta aproximadamente 5% en peso de cobre. El uso de cobre, cerio, hierro, níquel o cobalto en exceso de las cantidades indicadas, debe ser evitado debido a que un exceso de los mismos tendería a oxidar el bromuro de hidrógeno

294388



136

al entrar en contacto con él, para formar bromo libre que a su vez tiende a adicionarse al producto hidrocarbonado olefínico.

5 Como se representa en la figura, el producto de bromación cargado al reactor 12 se hace pasar a través de éste en dirección ascendente. El producto de bromación, el cual en el presente ejemplo ilustrativo es el bromuro de propilo, es desprovisto de bromuro de hidrógeno en contacto con el sorbente sólido formando un producto de combinación de bromo con dicho sorbente sólido y con un hidrocarburo olefínico, en el presente caso propileno. La naturaleza exacta del producto de combinación no se conoce. Puede ser que el bromo combinado exista como bromuro de hidrógeno sorbido sobre el sorbente sólido en combinación física y/o química con él. 10 Por otra parte, el bromo combinado puede existir como bromuro del material sorbente sólido, por ejemplo, como bromuro magnésico. Es posible que el bromo combinado exista en ambas formas arriba indicadas. Sin embargo, 15 no se trata de limitar el proceso de la presente invención a cualquier teoría particular en cuanto a la naturaleza del bromo combinado. 20

El método de esta invención, en relación con la eliminación del bromuro de hidrógeno, presenta varias 25 ventajas. Por ejemplo, el bromo combinado que resulta de la operación de eliminación del bromuro de hidrógeno, se separa fácil y sencillamente del producto olefínico. Asimismo, dicho bromo combinado se une en - - - - asociación química y/o física con el material sorbente sólido, con preferencia a recombinarse o reaccionar 30

294388



con el producto olefinico durante la reacción de eliminación de bromuro de hidrógeno. Además, el bromo combinado con los materiales sorbentes sólidos aquí descritos, es fácilmente recuperable y de una manera sustancialmente completa, en su estado elemental para fines de reciclaje o para otros fines.

La eliminación del bromuro de hidrógeno se realiza generalmente, a una temperatura elevada que puede ser de aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 550°C. Cuando el producto de bromación es un dibromuro, como es el caso generalmente, por ejemplo cuando el hidrocarburo bromado es una olefina, se emplean temperaturas comprendidas en un margen mas elevado de aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 550°C. Las temperaturas comprendidas en un margen más bajo de aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 400°C, son adecuadas cuando el producto de bromación es un monobromuro. El bromuro de propilo formado en la operación de bromación anteriormente mencionada, es tratado sobre magnesia granular que contiene 5% en peso de cobre a una temperatura de unos 300°C y a una velocidad especial horaria de liquido de aproximadamente 1,2 volúmenes por unidad de volumen de espacio de reacción por hora. El hidrocarburo olefinico (propileno) es retirado como cabeza a través de la conducción 13 y canalizado a través de una válvula de 4 vías hasta una torre de lavado con álcali (no mostrada) para eliminar cualquier bromuro de hidrógeno arrastrado, descargándolo después a través de la conducción 14 para su almacenamiento. La eliminación del bromuro de hidrógeno del bromuro de propilo da como resultado una con-

294388



versión en propileno de un 97 a un 100%.

Como se ha mencionado anteriormente, la cámara 16 se representa funcionando en su capacidad como regenerador de bromo. En el regenerador se vuelve a formar bromo elemental a partir del bromo combinado con el sorbente sólido, en condiciones que efectúan la oxidación del bromo combinado. La oxidación sustancialmente completa del bromo combinado en bromo libre y agua se efectúa a una temperatura comprendida entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 550°C, y preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 400°C. La oxidación se lleva a efecto en presencia de aire o de otro gas que contenga oxígeno, admitido en el sistema a través de la conducción 17 y de la válvula selectora de 4 vías 10, y que pasa al regenerador a través de la conducción 18. Los productos de oxidación bromo y agua son retirados del regenerador a través de la conducción 19, pasando a través de la válvula selectora de 4 vías 15 y a través de la conducción 20 hasta un separador de bromo 21.

En una zona de oxidación 23 se carga bromuro de hidrógeno retirado previamente del separador 6 anteriormente mencionado a través de la conducción 7. A partir de dicho bromuro de hidrógeno se vuelve a formar bromo poniendo en contacto dicho bromuro de hidrógeno con aire introducido desde la conducción 22, o con otro gas que contenga oxígeno, en condiciones que efectúan la oxidación del bromo combinado - generalmente a una temperatura aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 550°C y preferiblemente desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente

294388



400°C, formándose bromo libre y agua. La oxidación del bromuro de hidrógeno en bromo libre y en agua puede llevarse a efecto con o sin la ayuda de un catalizador. Cuando se desea emplear un catalizador, es adecuado un compuesto de metal polivalente, tal como cobre, cerio, 5 hierro, níquel, cobalto o similares, generalmente un óxido, un halogenuro o similares.

Los productos de oxidación bromo y agua, son retirados de la zona de oxidación a través de la conducción 24, haciéndolos pasar hasta el separador de bromo 21 a través de la conducción 20, en combinación con los productos de oxidación bromo y agua procedentes del re- 10 generador 16. El bromo es separado del agua por destilación en dicho separador de bromo, descargándose el agua por la parte inferior del mismo por medio de una salida 15 25. El bromo es destilado como cabeza y reciclado a través de la conducción 4 hasta la zona de bromación 3, en combinación con bromo de compensación procedente de la conducción 2.

La descripción precedente del proceso de esta invención, ilustra esquemáticamente un método preferido de operación. Se entiende que se pueden efectuar muchas modificaciones y variaciones para ello, sin apartarse del alcance generalmente amplio de esta invención, como 20 se establece en las reivindicaciones adjuntas. 25

EJEMPLO I

Se cargaron ciclohexano y bromo en un reactor con 30 relleno que contenía 100 c.c. de anillos de porcelana en

294388



una proporción molar de 10:1, cargándose el ciclohexano a una velocidad de aproximadamente 100 c.c por hora y el bromo a la velocidad de aproximadamente 2265 c.c. por hora, mezclado con nitrógeno cargado a la velocidad de aproximadamente 6240 c.c. por hora (en condiciones normales de temperatura y presión). La bromación se llevó a efecto a una temperatura comprendida en el margen de 170°C a 280°C, y a una presión de 1 atmosfera aproximadamente. La corriente efluente retirada continuamente del reactor y hecha pasar a través de una torre lavadora con álcali, fué analizada mediante métodos de cromatografía gas-liquido, encontrándose que contenia un 90% aproximadamente de ciclohexano sin reaccionar y un 10% aproximadamente de bromuro de ciclohexilo. Por lo tanto, la conversión era de un 100% aproximadamente, basada en el bromo cargado.

El bromuro de ciclohexilo, después de separarlo del ciclohexano sin reaccionar, fué cargado a un segundo reactor que contenia aproximadamente 50 c.c. de un material sorbente sólido que comprendía un 5% de cobre, como óxido de cobre, sobre magnesia. El bromuro de ciclohexilo fué cargado a una velocidad espacial horaria de liquido de aproximadamente 0,8, llevándose a efecto la eliminación del bromuro de hidrógeno a una temperatura de 150 a 240°C. La conversión del bromuro de ciclohexilo en ciclohexeno variaba de 98,6% hasta un 100%.

Antes de sobrepasar la capacidad de bromo combinado del material sorbente, se interrumpió la circulación de la carga y se regeneró bromo haciendo pasar aire sobre el material sorbente que contenía el bromo a una

294388



temperatura de 300°C. Se llevó a efecto una recuperación de bromo esencialmente cuantitativa.

EJEMPLO II

5

10

La bromación del n-butano para obtener dibromobutanos se llevó a efecto cargando n-butano, mezclado con bromo en una proporción molar de 5:1 aproximadamente, a través de un reactor con relleno, a una temperatura de unos 300°C y a una velocidad espacial horaria gaseosa de aproximadamente 1.000.

15

20

Los dibromobutanos fueron separados del bromuro de hidrógeno y del butano sin reaccionar en el efluente del reactor, eliminándose de ellos bromuro de hidrógeno cargando los mismos a una velocidad espacial horaria líquida de aproximadamente 1.0 a través de un reactor mantenido a unos 200°C y que contenía 50 c.c. de un material sorbente sólido que comprendía un 5% de cobre como óxido de cobre, sobre magnesia. Se llevó a efecto una conversión substancial de los dibromobutanos en butadieno.

25

Antes de sobrepasar la capacidad de bromuro de hidrógeno del material sorbente, se interrumpió la circulación de la carga y se regeneró bromo haciendo pasar aire a unos 300 °C sobre el material sorbente que contenía bromo combinado. Se llevó a efecto una recuperación de bromo esencialmente cuantitativa.

EJEMPLO III

30

Se añadió bromo a una cantidad equimolar de isopen-

294388



teno (2-metil-2-buteno) contenida en un reactor agitado, y se llevó a efecto la bromación a una temperatura de unos 10°C. El producto de bromación que comprendía 2,3-dibromo-2-metilbutano fue cargado a una velocidad espacial horaria de liquido de aproximadamente 1.0 y a una temperatura de 325°C aproximadamente, a un segundo reactor que contenía 50 c.c de un material sorbente sólido que comprendía un 5% de cobre como óxido de cobre, sobre magnesia. Se recuperó isopreno como producto de eliminación de bromuro de hidrógeno.

Antes de sobrepasar la capacidad de bromuro de hidrógeno del material sorbente, se interrumpió la circulación de la carga y se regeneró el bromo, haciendo pasar aire a unos 300°C sobre el bromo combinado con dicho material sorbente, llevándose a efecto una recuperación de bromo esencialmente cuantitativa.

EJEMPLO IV

Se llevó a cabo la bromación del propano, cargando propano mezclado con bromo en una proporción molar de aproximadamente 10:1, en un reactor con relleno a una temperatura de unos 300°C y a una velocidad espacial horaria gaseosa de aproximadamente 1.000. El bromopropano resultante fué separado del bromuro de hidrógeno y del propano sin reaccionar en el efluente del reactor, y sometido a eliminación de bromuro de hidrógeno, cargándolo a una velocidad espacial horaria liquida de 1.0 en un reactor mantenido a 300°C que contenía aproximadamente 50 c.c. de material sorbente sólido, consistente

294388



en un 5% de cerio sobre óxido de zinc. Se llevó a efecto una conversión sustancialmente completa del bromopropano en propileno.

5 Antes de exceder la capacidad de bromuro de hidrógeno del material sorbente, se interrumpió la circulación de la carga y se regeneró el bromo, haciendo pasar aire a 300°C sobre el material sorbente contaminado con bromo, llevándose a efecto una recuperación de bromo esencialmente cuantitativa.

10

#### EJEMPLO V

Se cargaron isobutano y bromo en un reactor con relleno, de isobutano a una velocidad de 50 c.c por hora y el bromo a una velocidad de aproximadamente 2.265 c.c. por hora (relación molar de 10:1), en mezcla con nitrógeno cargado a una velocidad de 6.240 c.c. por hora. La bromación se llevó a efecto a unos 300°C. El isobutano sin reaccionar y el bromuro de isobutilo fueron separados de la corriente de salida lavada con álcali. El bromo fué cargado a una velocidad espacial horaria de líquido de 1.0 y a una temperatura de 300°C, en un segundo reactor que contenía 50 c.c de un sorbente sólido consistente en un 5% de cobre como óxido de cobre, sobre magnesia. Como producto de eliminación de bromuro de hidrógeno se recuperó isobutileno.

20

25

Antes de sobrepasar la capacidad de bromuro de hidrógeno del material sorbente, se interrumpió la circulación de la carga y se regeneró el bromo, haciendo pasar aire a 300°C sobre el bromo combinado con dicho ma-

30

294388



terial sorbente. Se llevó a efecto una recuperación de bromo esencialmente cuantitativa.

EJEMPLO VI

5

10

15

Se cargaron metilciclohexano y bromo en un reactor con relleno, el metilciclohexano a una velocidad de 100 c.c. por hora, y el bromo a una velocidad de aproximadamente 2265 c.c. por hora (relación molar de 10:1) en mezcla con nitrógeno cargado a la velocidad de 6240 c.c. por hora. La bromación se llevó a efecto a una temperatura comprendida entre 170°C y 280°C, y a una presión de aproximadamente 1 atmósfera. La corriente efluente, que fué retirada continuamente del reactor y lavada con álcali, mostró contener por análisis un 90% aproximadamente de metilciclohexano sin reaccionar, y un 10% aproximadamente de bromuros de metilciclohexilo.

20

25

Los bromuros de metilciclohexilo, después de su separación del metilciclohexano sin reaccionar, fueron cargados en un segundo reactor que contenía 50 c.c. de un sorbente sólido consistente en un 5% de cobre, como óxido de cobre, sobre magnesia, a una velocidad especial horaria de liquido de aproximadamente 0,8 y a una temperatura de 150-240°C. Se consiguió un rendimiento sustancial de metilciclohexano.

30

Antes de sobrepasar la capacidad de bromuro de hidrógeno del material sorbente, se interrumpió la carga y se regeneró bromo haciendo pasar aire a 300°C sobre el producto de combinación del sorbente sólido con el bromo. Se llevó a efecto una recuperación de bromo esencial-

204388



mente cuantitativa.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 12 de diciembre de 1.962, bajo el número 244.136, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

1º. - Un método de preparar un hidrocarburo olefínico a partir de un hidrocarburo más saturado de la misma configuración de carbono, que comprende hacer reaccionar bromo con dicho hidrocarburo mas saturado y formar un derivado bromado del mismo, deshidrobromar dicho derivado bromado a una temperatura elevada en contacto con un sorbente sólido que comprende un óxido de un metal seleccionado del grupo que consta de calcio, magnesio y cinc, y formar así un producto de combinación de sorbente sólido y bromo y un hidrocarburo olefínico, recuperar este último y liberar el bromo del producto de combinación de sorbente sólido y bromo tratando el mismo con un gas que contiene oxígeno.

2º. - Método de acuerdo con el punto 1 en que el sorbente sólido contiene también desde aproximadamente

294388



0,1% hasta aproximadamente 15% en peso de un metal seleccionado del grupo que consta de cobre, cerio, hierro, níquel y cobalto.

5 3º.- Método de acuerdo con los puntos 1 ó 2. en que el bromo es hecho reaccionar con el hidrocarburo mas saturado a una temperatura dentro del margen de 0º a 400ºC el derivado bromado resultante es deshidrobromado en presencia del sorbente sólido a una temperatura dentro del margen de 50º a 550ºC, y el bromo es liberado del producto de combinación de sorbente sólido y bromo tratando este último con el gas que contiene oxígeno a una  
10 temperatura dentro del margen de 50º a 550ºC.

15 4º. - Método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3. en que el hidrocarburo mas saturado y el bromo son hechos reaccionar en presencia de un exceso molar de dicho hidrocarburo mas saturado que no excede de 20 moles por mol de bromo.

20 5º. - Método de acuerdo con el punto 4 en que un hidrocarburo saturado es mezclado con bromo en una proporción de mas de 5 moles de hidrocarburo por mol de bromo. la mezcla resultante es sometida a reacción en una zona de bromación con formación de sustancialmente derivado monobromado exclusivamente de dicho hidrocarburo, este último es separado del hidrocarburo y del bromuro de hidrógeno sin reaccionar, y sometido a una dehidrobromación en una zona de reacción de deshidrobromación para  
25 formar un producto monocolefinico que tiene la misma configuración de carbono que dicho hidrocarburo saturado.

30 6º. - Método de acuerdo con el punto 5 en que el



hidrocarburo saturado es un hidrocarburo parafinico o cicloparafinico.

5 7º. - Método de acuerdo con el punto 6 en que el hidrocarburo saturado está seleccionado del grupo que consta de propano, isobutano, nonano y ciclohexano, y una monocolefina correspondiente seleccionada del grupo que consta de propileno, isobutileno, nonileno y ciclohexeno es recuperada del efluente de las zonas de reacción de deshidrobromación.

10 8º. - Método de acuerdo con el punto 4 en que se prepara un hidrocarburo diolefinico mezclando con bromo un hidrocarburo mas saturado de igual configuración de carbono, en una proporción de no mas de cinco moles de hidrocarburo por mol de bromo y sometiendo la mezcla a la reacción en una zona de bromación con formación de derivados dibromados de dicho hidrocarburo, este último es separado del  
15 hidrocarburo sin reaccionar y del bromuro de hidrógeno y sometido a deshidrobromación en una zona de deshidrobromación para formar un producto diolefinico que tiene la misma configuración de carbono que el hidrocarburo más saturado.

20 9º. - Método de acuerdo con el punto 8 en que el hidrocarburo mas saturado es seleccionado del grupo que consta de parafinas, cicloparafinas, monocolefinas y ciclomocolefinas.

25 10º. - Método de acuerdo con el punto 9 en que el hidrocarburo mas saturado es seleccionado del grupo que consta de propano, propileno, butano, butileno isopentano e isopenteno y se recupera una diolefina correspondiente seleccionada del grupo que consta de propadieno, butadieno e isopreno, a partir del efluente de la zona de reacción de deshidrobromación.  
30

294388



112. - Método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 10, caracterizado además, por que se hace pasar una corriente mixta del hidrocarburo mas saturado y de bromo a través de una zona de bromación, la mezcla de reacción resultante es retirada y separada por destilación fraccionada en una zona de separación en una corriente de cabeza que comprende bromuro de hidrógeno, una corriente intermedia que comprende hidrocarburo sin reaccionar y una corriente mas pesada que comprende derivado de bromo, dicha corriente intermedia es devuelta a la zona de bromación, dicha corriente mas pesada es sometida a deshidrobromación en una zona de deshidrobromación en presencia de un sorbente sólido con formación de producto de combinación de sorbente sólido y bromo, y el producto hidrocarbonado olefinico resultante es retirado de la zona de deshidrobromación y recuperado.

122. - Método de acuerdo con el punto 11 caracterizado además porque antes de que la capacidad de bromo del sorbente sólido contenido en la zona de deshidrobromación sea excedida, el caudal de la corriente mas pesada retirada de la zona de separación es transmitido a la segunda zona de deshidrobromación que contiene un nuevo suministro de sorbente sólido, luego el sorbente sólido en la zona de deshidrobromación primeramente mencionada es tratado con un gas que contiene oxígeno entre 50° y 550°C, liberando así bromo y agua y devolviendo el sorbente sólido a un estado apropiado para volver a usarlo como zona de deshidrobromación cuando la segunda zona de deshidrobromación se aproxima a su capacidad de bromo.

132. - Método de acuerdo con el punto 12 en que el bro-

294388



muro de hidrógeno que ha sido separado de la mezcla de  
reacción de bromación es tratado en una zona de oxida-  
ción con un gas que contiene oxígeno, la mezcla resultan-  
te de bromo y agua es combinada con bromo y agua formada  
5 por la reacción de oxígeno con un producto de combinación  
de sorbente sólido y bromo contenido en la segunda zona  
de deshidrobromación, y las corrientes combinadas son he-  
chas pasar a una zona de separación de bromo en donde el  
10 bromo es separado del agua y retornado a la zona de broma-  
ción.

14º. - Un método de preparar un hidrocarburo olefi-  
nico.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antece-  
de, representado en el dibujo que se acompaña y con los  
15 fines que se han especificado.

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

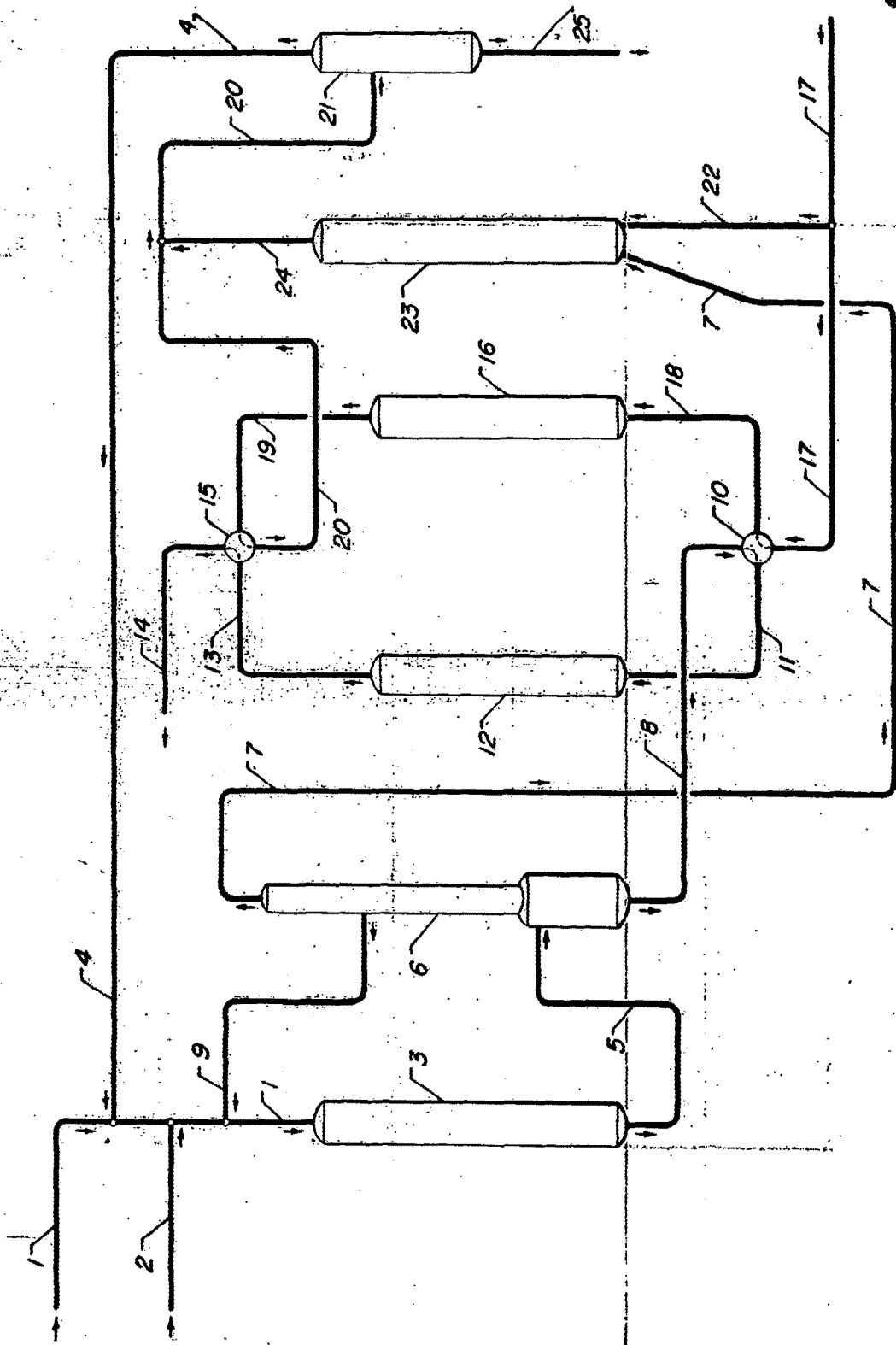
Madrid,

11 FEB 1964

P.A.

*Arte*

294388



294388

Alberto de S. ...