

369252
P. 42.031

P 1679 Sp.

| |
|--------------------|
| SECCION TECNICA |
| COMBINACION I.P.C. |
| CLASE <u>C10</u> |
| SUBCLASE <u>G</u> |

369252

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

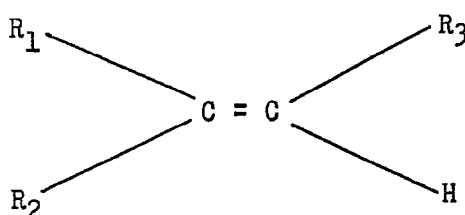
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA EL AISLAMIENTO DE UNA O MAS MONO-
OLEFINAS TERCIARIAS"
(Clase internacional C10g)

2.7.1969

369 252



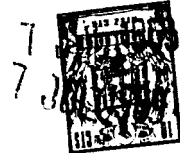
La invención se refiere a un procedimiento para el aislamiento de monoolefinas terciarias que tienen de cuatro a siete átomos de carbono en sus moléculas a partir de mezclas de hidrocarburos que las contienen, estando representadas dichas mono-olefinas terciarias por la fórmula general:



en la cual, R_1 y R_2 representan grupos alcoholilo, mientras que R_3 representa un grupo alcoholilo o un átomo de hidrógeno; las mono-olefinas que satisfacen esta fórmula son mono-olefinas terciarias, dado que el átomo de carbono al que están unidos R_1 y R_2 es un átomo de carbono terciario.

Las olefinas terciarias que se pueden aislar por medio del procedimiento de la invención incluyen, por ejemplo isobutileno, los dos isoamilenos isómeros 2-metil-2-buteno y 2-metil-1-buteno), 2,3-dimetil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 2-metil-1-penteno, 2-metil-2-penteno, 3-metil-2-penteno (cis y trans), y 2-etil-1-buteno. En general, las olefinas terciarias se pueden utilizar como agentes de alcoholilación para la preparación de fenoles alcoholilados. Sin embargo, algunas de las olefinas terciarias son útiles para propósitos específicos. Los isoamilenos pueden, por ejemplo, ser empleados como materiales de partida para la preparación de isopreno, mientras que isobuteno, los isoamilenos, los isohexenos y los isohexenos pueden emplearse, todos ellos, como materias

369252



primas para la preparación de neo-ácidos y neo-alcoholes.

En la práctica industrial, la fuente más adecuada de las mono-olefinas terciarias en cuestión es por regla general una corriente técnica de refinería, que puede obtenerse por cracking catalítico, cracking térmico o cracking con vapor de agua de aceites hidrocarbureados derivados del petróleo, o de fracciones de aceites hidrocarbureados. Otros ejemplos de corrientes técnicas de refinería incluyen aquéllas que se obtienen por deshidrogenación de corrientes parafínicas y por isomerización de corrientes que contienen n-olefinas. Tales corrientes son mezclas hidrocarbureadas que, además de las mono-olefinas terciarias, contienen también generalmente parafinas normales, y mono-olefinas no terciarias. Por medio del procedimiento de la invención, las valiosas mono-olefinas terciarias pueden aislarse de los restantes hidrocarburos en unas condiciones de extremada pureza.

De acuerdo con la invención, la mono-olefina terciaria se convierte en un éter por la adición de un alcohol alcohólico primario, que tiene de uno a seis átomos de carbono en la molécula, al doble enlace olefínico, separándose luego el éter del material hidrocarbureado que no ha reaccionado, y descomponiéndose después de ello en la mono-olefina y el alcohol primario originales, sometiéndose la mezcla resultante a un tratamiento de separación a fin de aislar la mono-olefina terciaria y de recuperar el alcohol primario. Dicho alcohol primario se puede recircular, si se desea, a la zona de reacción en la cual se produce el éter.

Se ha encontrado que son muy adecuados los al-



309252

5 coholes metílico y etílico. Se prefiere en particular el alcohol metílico debido a que no puede deshidratarse para formar una olefina. De lo contrario, esta reacción secundaria indeseable podría producirse durante la descomposición del éter. No obstante, otra reacción secundaria, a saber , la condensación de dos moléculas del alcohol para convertirse en dialcohol-éter, puede producirse también cuando se utiliza el alcohol metílico como el alcohol alcohílico a añadir al doble enlace de la mono-olefina terciaria.

10 En teoría, dos éteres diferentes pueden ser el resultado de la adición de un alcohol primario al doble enlace de una olefina terciaria. No presenta interés práctico alguno, en conexión con el procedimiento de la presente invención, el saber qué productos de adición se formen precisamente, con tal que éstos se descompongan de tal manera que den lugar a los compuestos originales. Sin embargo, parece probable que el grupo éter se una invariablemente, de una manera exclusiva o en todo caso predominante, al átomo de carbono terciario de la olefina , de tal manera que el producto de adición es un "éter primario-terciario", es decir un éter que tiene un grupo alcohol primario por un lado, y un grupo alcohol terciario por el otro lado del átomo de oxígeno.

25 Tanto la reacción de adición como la reacción de descomposición, las cuales forman parte del procedimiento de la presente invención, pueden llevarse a cabo en condiciones ampliamente variables. Sin embargo, se apreciará que puede hacerse una selección de condiciones a fin de obtener los resultados óptimos. Por ejemplo, se ha encon-

369252



trado que la naturaleza del catalizador tiene una gran influencia sobre ambas etapas de la reacción.

5 En principio, la reacción de adición puede llevarse a cabo en presencia de cualquier catalizador que promueva la eterificación. Sin embargo, entre estos catalizadores deberán preferirse en general aquéllos que son sólidos. Cuando se emplea un tal catalizador sólido, tienen que tomarse medidas con objeto de efectuar un contacto suficiente entre dicho catalizador sólido y el medio líquido de reacción. Además, como la reacción de adición es exotérmica, es deseable proporcionar una eliminación eficaz del calor. A estos fines, el líquido puede, por ejemplo, ser percolado sobre partículas de catalizador en un lecho fijo. En este caso, es a menudo deseable emplear cierto número de capas de catalizador de pequeña altura y enfriar el líquido en su camino desde una capa de catalizador a la inmediata. Alternativamente, el líquido puede hacerse pasar a lo largo de cierto número de tubos paralelos enfriados externamente, cargados con partículas del catalizador. Debe tenerse cuidado a fin de evitar una distribución desigual del caudal de líquido a lo largo de los tubos, es decir que algunos de los tubos estén cargados con más líquido que otros, de tal manera que en los tubos muy cargados el líquido pueda llegar a fluir a una velocidad demasiado alta, lo que podría impedir que la reacción catalítica progresase en el grado deseado.

15
20
25
30 Se ha encontrado que un método muy adecuado, por el cual se puede obtener el éter con rendimientos elevados, consiste en poner en contacto el líquido en una zona primaria con el catalizador sólido mientras que dicho catali-

309252



zador se halla parcial o completamente dispersado en dicho líquido debido a la turbulencia ocasionada por el líquido que se encuentra en estado de ebullición, vaporizándose uno o más de los componentes de la fase líquida, y poner en con-
5 tacto a continuación el líquido en una zona secundaria con el catalizador sólido, mientras que dicho catalizador se halla en una condición no dispersada. Si se desea, la zona primaria y/o la zona secundaria pueden separarse en una serie de zonas. No obstante, de aquí en adelante, por
10 razones de sencillez, se hará referencia a la zona primaria y a la zona secundaria, como si no pudiesen existir más que dos zonas de reacción en absoluto. La acción de ebullición en la zona primaria no sólo sirve para mantener el catalizador sino que favorece también el logro de una composición homogénea en el líquido. El calor de reacción se
15 elimina eficazmente en la zona primaria por la vaporización de uno o más de los componentes de la mezcla de reacción. En cambio, el rendimiento de la reacción se aumenta con el empleo de la zona secundaria, en la cual la reacción progresa ulteriormente, si bien se libera menos calor,
20 por lo que ya no presenta inconvenientes el empleo de un lecho fijo de partículas de catalizador. En la zona o zonas primarias y en la zona o zonas secundarias respectivamente, puede utilizarse el mismo catalizador, pero, si se
25 desea, se pueden utilizar también catalizadores diferentes.

La posición en el espacio de la zona secundaria con respecto a la zona primaria puede seleccionarse de diversas maneras. Por ejemplo, ambas zonas pueden estar alojadas en dos reactores separados con un filtro intercalado para la separación de partículas de catalizador. Preferi-

30
2.7.69

369 252



5 blemente, no obstante, la fase líquida se hace pasar a través de un reactor prácticamente vertical que comprende las dos zonas, estando situada la zona secundaria debajo de la zona primaria y existiendo en la parte superior de la zona primaria un espacio con una fase gaseosa. Una ventaja es la simplicidad de tal equipo que comprende únicamente un recipiente de reacción.

10 Para mantener el catalizador en dispersión en la zona primaria, puede utilizarse un dispositivo de mezclado, por ejemplo, una hélice, si es necesario o si se desea, aparte de la acción del líquido en ebullición. Cuando se utiliza un tal dispositivo de mezclado adicional, una parte del catalizador contenido en la zona secundaria puede ser arrastrado en forma de remolinos y pasar así a la zona

15 primaria, la cual, por consiguiente, llega a contener una cantidad de catalizador dispersado mayor de la que habría correspondido si solamente hubiese intervenido la acción del material en ebullición. Un dispositivo de mezclado muy sencillo y adecuado se considerará más adelante en relación

20 con la fig. 2 de los dibujos. Se ha encontrado que una forma esférica de las partículas del catalizador es útil también para favorecer la circulación.

25 Puede ser ventajoso, a fin de efectuar un desplazamiento del equilibrio hacia el que tiende la reacción, y aumentar así el rendimiento del éter, mantener en la zona secundaria una temperatura menor que en la zona primaria. Esto puede conseguirse haciendo pasar la fase líquida que sale de la zona primaria por un refrigerante, antes de introducirla en la zona secundaria. En relación con esto puede

30 hacerse referencia a la fig. 3 de los dibujos.

2.7.69

309252



En la zona primaria se elimina el calor por la vaporización de uno o más componentes del líquido, que hierve, los cuales se eliminan por consiguiente de dicha zona primaria. Preferiblemente, las pérdidas del componente o componentes que se evaporan se compensan por adición, en estado líquido, de una cantidad del componente o componentes en cuestión igual a la que se elimina como vapor. De este modo puede mantenerse constante el nivel del líquido en la zona primaria, y se dispone en todo momento de un aporte continuo del componente o componentes en cuestión, para eliminar el calor de reacción. Esto puede llevarse a cabo de una manera sencilla condensando el vapor extraído de la zona primaria y recirculando el condensado formado a dicha zona primaria. A este fin, puede adaptarse un condensador de reflujo a la zona primaria.

Por supuesto, la temperatura y la presión deben seleccionarse de tal manera que se mantenga el líquido en condiciones de ebullición. Convenientemente, la presión, que, en principio, puede ser inferior a la atmosférica, del orden de la atmosférica o superior a ésta, se ajustará a fin de conseguir la ebullición del líquido a una temperatura adecuada para la reacción. En principio, los componentes que se vaporizan, pueden ser mezclas inertes, o bien pueden ser idénticos a una o más de las sustancias reaccionantes. Por ejemplo, si se hiciese reaccionar isobuteno con metanol en ausencia de cualquier material diluyente o contaminante, lo cual no sucede en el procedimiento de la invención, la ebullición conduciría fundamentalmente a la evaporación del isobuteno. En cambio, cuando, de acuerdo con la invención, el material de partida es

369252



una mezcla de hidrocarburos que comprende isobuteno, es decir una fracción C_4^- originada en un procedimiento de cracking catalítico que además de isobuteno contiene uno o más butanos y/o butenos, la ebullición conducirá a la evaporación de butanos y/o butenos, así como a la del isobuteno. Así, en este caso se evapora tanto una sustancia reaccionante como componentes inertes.

El método que se acaba de describir es, como regla general, realizado en la forma más conveniente cuando se emplea un equipo, como el que se muestra en las Figuras 1, 2 y 3 de los dibujos, las cuales representan diagramáticamente tal equipo; las partes de interés secundario, tales como , por ejemplo, pernos, tuercas y válvulas, se han omitido por razones de simplicidad.

La figura 1 muestra un reactor constituido por una zona primaria y una zona secundaria.

La Figura 2 muestra un reactor que, además, contiene un tubo, cuya función se explicará más adelante.

La Figura 3 muestra un reactor constituido por una zona primaria y una zona secundaria, con un refrigerante intercalado.

En el equipo representado por la Figura 1, una fase líquida que contiene las sustancias reaccionantes se introduce por la tubería 1 en el reactor 2, que comprende la zona I que contiene catalizador sólido dispersado en el líquido, y la zona II que contiene catalizador sólido no dispersado. El reactor 2 puede tener formas diferentes, pero en el dibujo tiene la forma de un cilindro provisto de un cono en su extremo inferior. El líquido entra en la zona I por la tubería 1, por debajo del nivel

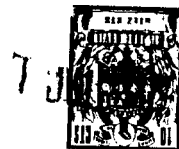
309252



3 del líquido que se mantiene en esta zona. Debe tenerse en cuenta, no obstante, que, en principio, el líquido podría introducirse también por un lugar situado por encima de este nivel. La parte superior de la zona I está
5 llena de una fase gaseosa. Como resultado del efecto calorífico de la reacción exotérmica, el líquido comienza a hervir y la turbulencia ocasionada por la ebullición mantiene en dispersión el catalizador. El líquido que sale de la zona I entra en la zona II, que contiene un catali-
10 zador no dispersado, y finalmente sale del reactor 2 por una salida de líquido (no representada) y después por la tubería 4.

Los vapores desprendidos por el líquido en ebullición salen del reactor 2 por una salida de vapores (no
15 representada) y después por la tubería 5. Se condensan en el condensador de reflujo 6, haciéndose volver el condensado formado en el mismo al reactor 2 por la tubería 5 para mantener el nivel del líquido 3.

Los números de la Figura 2 tienen los mismos significados que los números correspondientes de la figura 1. El líquido entra ahora en el reactor 2 por la tubería 16, la cual descarga en el tubo 7, estando dimensionados y situados el extremo de la tubería 16 y la entrada correspondiente 14 de los tubos 7, de tal manera que el
25 líquido procedente de la zona I y catalizador procedente de la zona II pasan al interior del tubo 7 debido a la turbulencia ocasionada por la ebullición del material alimentado al tubo 7 por la tubería 16. Por otra parte, el líquido y el catalizador dispersado se descargan por el
30 extremo 15 en la zona I inmediatamente por debajo del ni-



5 vel de líquido 3. En parte, la mezcla desciende nuevamente por el tubo 7, y en parte pasará a través de la zona I alrededor del tubo 7 a la zona II. Este sistema de circulación del líquido favorece el mezclado del material presente en la zona I. Los vapores salen del reactor 2 por una salida 13, y el líquido sale de la zona II por una salida 12.

10 Si se desea, se pueden utilizar dos o más tubos, en lugar del tubo único 7 que se muestra en la Figura 2.

15 Los números de la Figura 3 tienen el mismo significado que los números correspondientes de la Figura 1. El líquido que sale de la zona I se conduce, por la tubería 8, al refrigerante 9, desde el cual se conduce el líquido enfriado por la tubería 10 al reactor 11 que constituye la zona II, y que sirve para completar la reacción deseada.

20 Entre los catalizadores de eterificación sólidos que se pueden emplear en la reacción de adición que forma parte del procedimiento global de la presente invención, se encuentran resinas cambiadoras de catión, que contienen grupos $-SO_3H$ y/o grupos $-H_2PO_3$, en particular resinas cambiadoras de catión que contienen únicamente grupos $-SO_3H$; por ejemplo, resinas orgánicas sulfonadas en su forma acídica. Dichas resinas son, si acaso, muy poco solubles en el medio de reacción. Pueden separarse fácilmente de la mezcla de reacción y permanecen activas durante largo tiempo.

25
30 Por regla general las resinas cambiadoras de catión no son comercialmente asequibles en la forma ácida

309252



5 en la cual han de utilizarse, sino en forma neutralizada,
por ejemplo, en la forma sodio. Por ello, antes de su em-
pleo es preciso transformarlas por tratamiento con un ácido
mineral, por ejemplo, con ácido clorhídrico, y lavarlas
con agua para eliminar cationes. Durante su empleo como
catalizadores, las resinas cambiadoras de catión pueden
absorber uno o más componentes de la mezcla de reacción,
e hincharse como consecuencia de ello. El metanol, cuando
se utiliza como el alcohol reaccionante, puede producir
10 hinchamiento, por ejemplo. Es ventajoso en muchos casos
dejar que el hinchamiento se produzca ya antes de su empleo
por un tratamiento previo con el compuesto o compuestos
que causan dicho efecto.

15 Se ha encontrado que son muy ventajosas las re-
sinas cambiadoras de catión que, en su forma comercial
neutralizada, tienen una superficie específica mayor de
 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros mayor de $0,05 \text{ ml/ml}$. Dichas
resinas presentan una gran actividad y, por tanto, permi-
ten el empleo de una velocidad espacial horaria del líqui-
do (esto es, el volúmen de alimentación introducida por
20 volumen de catalizador y por hora) muy elevada, y una tem-
peratura de reacción relativamente baja. Una velocidad es-
pacial elevada hace que sea posible utilizar un reactor
de tamaño relativamente pequeño. Una baja temperatura de
25 reacción conduce a un desplazamiento favorable del equi-
librio y por ello a un mayor rendimiento en la reacción
de adición exotérmica.

30 En principio, la actividad se hace cada vez
mayor, a medida que aumenta la superficie específica y el
volumen de los poros. No obstante, las posibilidades



prácticas imponen límites superiores determinados. No pueden alcanzarse superficies específicas mayores de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, ni volúmenes de poros mayores de $0,8 \text{ ml/ml}$.

5 Un catalizador que tenga, en la forma neutralizada comercial, un volumen de poros ligeramente mayor de $0,05 \text{ ml/ml}$, por ejemplo, entre $0,05$ y $0,10 \text{ ml/ml}$, permite ya el empleo de altas velocidades espaciales, pero se obtienen aún mejores resultados con catalizadores que tengan un volumen de poros mayor de $0,10 \text{ ml/ml}$. Una superficie específica ligeramente mayor de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, por ejemplo, comprendida entre 1 y $10 \text{ m}^2/\text{g}$, permite ya el empleo de altas velocidades espaciales, pero son catalizadores mejores aún aquéllos que tienen una superficie específica mayor de $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

15 Tienen una importancia especial las resinas del tipo del poliestireno que contienen grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, por ejemplo, copolímeros sulfonados de compuestos monovinílicos aromáticos y compuestos polivinílicos aromáticos. Particularmente preferidos son copolímeros estireno/divinilbenceno, en los cuales se han introducido grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, por ejemplo el producto conocido con el nombre comercial de "Amberlyst-15". El contenido de divinilbenceno del catalizador puede variar considerablemente; por ejemplo, puede llegar a ser de hasta 20% . Se da preferencia a catalizadores que contienen como mínimo $0,5\%$ de divinilbenceno. Particularmente preferidos son los catalizadores que contienen divinilbenceno en una cantidad comprendida entre 5 y 20% .

30 La reacción de adición que conduce a la formación del éter puede, en general, llevarse a cabo con velo-

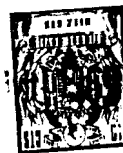
309252



5 ciudades espaciales que varían dentro de un amplio intervalo. El valor de la velocidad espacial que sea el más satisfactorio en un caso específico depende en gran proporción de la naturaleza del catalizador y del éter que haya de producirse. Usualmente, son adecuadas velocidades espaciales horarias del líquido comprendidas entre 1 y 100 litros de alimentación por litro de catalizador y por hora. (Cuando se utilice un catalizador del tipo preferido de las resinas cambiadoras de catión, como base para el cálculo se debería utilizar el volumen del catalizador en la forma hinchada.) No obstante, pueden utilizarse igualmente velocidades espaciales menores de 1 y mayores de 100. Cuando se utiliza un catalizador del tipo preferido de los cambiadores de catión, que satisface las condiciones arriba indicadas con respecto a superficie específica y porosidad, se obtienen en general resultados satisfactorios con velocidades espaciales comprendidas en el intervalo que va desde 20 a 100 litros de alimentación por litro de catalizador y por hora. Cuanto menores sean los pesos moleculares de la olefina terciaria y del alcohol, tanto mayor es la velocidad espacial que se puede emplear satisfactoriamente. Por ejemplo, cuando se hace reaccionar isobuteno con alcohol metílico en presencia de "Amberlyst-15", da muy buenos resultados una velocidad espacial horaria del líquido comprendida en el intervalo que va de 50 a 100 litros de alimentación por litro de catalizador y por hora.

30 La reacción de adición puede tener lugar en un amplio campo de temperaturas, pero como regla son las más satisfactorias las temperaturas comprendidas en el

369252



intervalo de 30 a 120°C. Con temperaturas inferiores a 30°C, la reacción transcurre usualmente con demasiada lentitud, por lo que la velocidad espacial tiene que ser baja. Pueden emplearse temperaturas superiores a 120°C, pero no son
5 ventajosas, dado que la reacción transcurre ya a una velocidad lo suficientemente alta a temperaturas más bajas. Por regla general, las temperaturas más adecuadas están comprendidas en el intervalo de 70 a 100°C.

10 Por regla general es ventajoso el que el alcohol primario esté presente en la zona de reacción en un exceso molar con respecto a la olefina terciaria, si bien se pueden utilizar cantidades equimoleculares. En general, es adecuado que el alcohol esté presente en una cantidad comprendida entre 1 y 6 moles por mol de la olefina.

15 La reacción de adición puede verificarse a la presión atmosférica, aunque, en particular cuando están presentes olefinas de bajo punto de ebullición, pueden encontrarse preferibles presiones super-atmosféricas, por ejemplo, presiones de hasta 40 atm. absolutas. El campo
20 de presiones más preferido está comprendido en general entre 5 y 50 kg/cm².

25 La separación del éter formado de los hidrocarburos que no han reaccionado, que sigue a la reacción de adición en el procedimiento global de acuerdo con la presente invención, se realiza adecuadamente por fraccionamiento. Si bien las presiones aplicadas durante este fraccionamiento pueden variar dentro de un amplio intervalo, en general se prefiere la presión atmosférica o presiones ligeramente superiores, por lo que puede utilizarse agua
30 para el enfriamiento. Las presiones más preferidas están

309252



comprendidas en el campo de 1 a 10 kg/cm². El éter se obtiene como producto de colas en este fraccionamiento.

Una vez que se ha aislado el éter en condiciones suficientemente puras, es preciso, de acuerdo con la invención, descomponerlo con objeto de obtener la monoolefina deseada y alcohol. Esta descomposición se efectúa ventajosamente a la misma presión utilizada durante el fraccionamiento, por lo que no se requiere ajuste alguno de la presión. Preferiblemente, la presión es ligeramente superior a la atmosférica, a fin de permitir el uso de agua de refrigeración convencional sin aditivo alguno para llevar a cabo la condensación de los productos obtenidos, En principio, no obstante, se puede aplicar cualquier presión en la reacción de descomposición. La presión de trabajo puede, por consiguiente, ser menor, igual o mayor que la presión atmosférica, si bien se deben preferir en general presiones comprendidas en el intervalo de 1 a 10 kg/cm². Cuando la reacción de descomposición se efectúa a la presión atmosférica, los éteres butílico terciario o amílico terciario dan lugar a productos de reacción gaseosos, a partir de los cuales se pueden recuperar la olefina terciaria y el alcohol primario de acuerdo con cualquier método conocido en la técnica. No obstante, por razones económicas es a menudo más deseable obtener tanto la olefina terciaria como el alcohol primario en forma líquida después del enfriamiento con agua de refrigeración convencional, normalmente asequible. En tal caso, la presión a aplicar para la descomposición de los éteres butílico terciario o amílico terciario debería ser mayor que la atmosférica, siendo preferiblemente la presión, como mínimo, igual a la presión de vapor saturado de la olefina deseada,

30
2.7.09



a la temperatura de condensación que se emplea. Si se desea obtener el producto de reacción en forma líquida por enfriamiento con agua de refrigeración convencional, normalmente asequible (lo cual, por supuesto, es económicamente muy interesante), la descomposición del éter metil-tert.butílico puede efectuarse muy adecuadamente a una presión de 6 kg/cm², mientras que los éteres metil-tert.amílicos se pueden descomponer adecuadamente a una presión tan baja como 2 kg/cm². Se tendrá en cuenta, sin embargo, que pueden aplicarse presiones más altas, si se desea, aunque esto es económicamente menos interesante.

Para promover la descomposición de los éteres, pueden emplearse catalizadores ácidos sólidos, que tienen una superficie específica menor de 25 m²/g, estando comprendidas generalmente las temperaturas preferidas entre 175 y 540°C. Si se emplea gamma-alúmina como el catalizador ácido sólido con superficie específica menor de 25 m²/g, las temperaturas preferidas estarán comprendidas entre 315 y 480°C. No obstante, con tal catalizador de gamma-alúmina un porcentaje relativamente alto del alcohol formado por la reacción de descomposición tiende a convertirse en un éter di-alcohílico primario. Generalmente es deseable seleccionar el catalizador a fin de disminuir todo lo posible la formación de tales éteres. Si el procedimiento de la invención ha de verificarse de manera continua y el alcohol liberado por la reacción de descomposición ha de recircularse a la etapa de la reacción de adición, la formación de un tal éter di-alcohílico conduce a pérdidas del alcohol y a la necesidad de aportar continuamente cantidades adicionales de alcohol. De acuer-

309252



do con esto, es interesante aumentar todo lo posible el porcentaje de recuperación, esto es, la cantidad porcentual de alcohol recuperado en la etapa de descomposición referida a la cantidad de alcohol suministrada a la etapa de adición. Si no se produce en absoluto la formación del éter, entonces las pérdidas de alcohol son tan bajas que el porcentaje de recuperación puede suponerse igual al 100%. Si 2% del alcohol se convierte en un éter, el porcentaje de recuperación del alcohol será del 98%.

Se ha encontrado que, cuando se emplea alúmina como catalizador, debe, preferiblemente, tener una superficie específica de $25 \text{ m}^2/\text{g}$ como mínimo. Por razones prácticas de fabricación, la superficie específica no excederá de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Preferiblemente, la superficie específica está comprendida entre 100 y $400 \text{ m}^2/\text{g}$, y más preferiblemente entre 200 y $300 \text{ m}^2/\text{g}$. (Estas superficies deben medirse por medio de la técnica convencional de adsorción). La alúmina puede tener la estructura gamma, eta y ceta, pero se prefiere generalmente la gamma-alúmina. Ventajosamente, la alúmina contiene una pequeña cantidad de grupos aniónicos térmicamente estables derivados de uno o más ácidos minerales fuertes. Estos grupos aniónicos están preferiblemente presentes en una cantidad inferior a 10% en peso preferida a la alúmina, y más preferiblemente inferior al 5% en peso. Las alúminas sulfatadas, que contienen hasta 5% en peso de sulfato, se han aplicado satisfactoriamente para llevar a cabo la descomposición del éter. Preferiblemente, la alúmina está libre de cualquier cantidad importante de metales alcalinos o metales alcalino-térreos. No obstante, aun cuan-



do están presentes dichos metales, deberá estar presente preferiblemente también una cantidad en exceso estequiométrico de los grupos aniónicos con respecto a dichos metales. Catalizadores que satisfacen los requisitos antes mencionados pueden prepararse adecuadamente, por ejemplo, impregnando alúmina que tiene un contenido bajo de metales alcalinos y/o alcalino-térreos con ácido sulfúrico o sulfato amónico, y sometiendo la alúmina impregnada a calcinación a una temperatura de 250°C como mínimo.

Se ha encontrado que, cuando se utilizan catalizadores de alúmina como los que se acaban de considerar, la recuperación del alcohol puede aumentarse en presencia de vapor de agua durante la reacción de descomposición. Además, se ha encontrado que el vapor de agua ejerce una influencia favorable sobre la propia reacción de descomposición. La relación molar del vapor de agua al éter que ha de descomponerse puede variar entre límites muy amplios, pero preferiblemente está comprendida entre 10:1 y 1:1, y más preferiblemente entre 6:1 y 2:1. Si se desea, el vapor de agua puede mezclarse con uno o más diluyentes que son gaseosos en las condiciones de descomposición y que por otra parte no ejercen influencia desfavorable alguna sobre el procedimiento o sobre los productos formados.

Cuando se emplean catalizadores de alúmina del tipo que se acaba de describir, con superficies específicas superiores a 25 m²/g, las temperaturas de descomposición más adecuadas están comprendidas, por regla general, entre 150 y 300°C. Si la reacción de descomposición se lleva a cabo a la presión atmosférica, las

369252



temperaturas preferidas están entre 170 y 220°C. En cambio, si la reacción tiene lugar a una presión tal que se obtiene un producto de reacción líquido por enfriamiento con agua de refrigeración normal, las temperaturas preferidas están entre 230 y 270°C.

Otros catalizadores de descomposición adecuados son aquéllos que comprenden uno o más componentes débilmente ácidos que contienen metales, y un material soporte que tiene una superficie específica de 25 m²/g como mínimo. (Por razones prácticas de fabricación, puede tomarse como límite superior 1000 m²/g). Los componentes débilmente ácidos que contienen metales son preferiblemente sales de una base metálica débil y un ácido fuerte, en particular un ácido mineral fuerte, por ejemplo el ácido sulfúrico o el ácido fosfórico. Es una ventaja de los catalizadores de este tipo el que, debido a su carácter débilmente ácido, producen un efecto corrosivo mucho menor que los catalizadores más fuertemente ácidos considerados anteriormente.

Cuando se utilizan catalizadores del tipo que se acaba de definir, la recuperación del alcohol varía usualmente entre 98 y 100% , y puede ser prácticamente del 100%. El rendimiento en olefina y la recuperación del alcohol son muy elevados cuando el catalizador contiene como componente o componentes débilmente ácidos una o más sales de hierro, níquel o cobalto, por ejemplo, sulfato ferroso, sulfato de níquel o sulfato de cobalto, siendo preferidas, no obstante, las sales de hierro.

Pueden obtenerse también rendimientos en olefina y porcentajes de recuperación del alcohol muy eleva-

369252



5 dos con el uso de una sal de aluminio o una sal de zinc como componente débilmente ácido. En este sentido, son sales débilmente ácidas adecuadas el fosfato de aluminio y el sulfato de zinc. En general, son particularmente pre-
feridos los sulfatos, por ejemplo, el sulfato férrico. Se obtienen resultados muy satisfactorios con mezclas de sulfato ferroso y sulfato de aluminio.

10 La relación en peso del componente o componen-
tes ácidos al material soporte puede variar considera-
blemente. Preferiblemente, sin embargo, el catalizador
contiene una proporción del material ácido de 5% en peso como mínimo, calculada sobre el material soporte, siendo particularmente preferidas las proporciones comprendidas en el intervalo que va desde 20 a 30% en peso, calculadas
15 sobre el material soporte.

20 Preferiblemente, la superficie específica del material soporte está comprendida en el intervalo que va desde 100 a 400 m²/g, y más preferiblemente en el inter-
valo de 200 a 300 m²/g. (Las superficies específicas deben medirse por medio de la técnica convencional de absorción superficial). Ejemplos de materiales soporte adecuados son sílice y alúmina en las formas gamma, eta o ceta, siendo preferida la gamma-alúmina.

25 Los catalizadores del tipo que se considera aquí, pueden prepararse por medio de cualquier técnica convencional adecuada. Por ejemplo, el material soporte puede impregnarse con una solución de un compuesto débil-
mente ácido que contiene un metal, y el material impreg-
nado puede secarse y calcinarse a continuación. Un método
30 preferido consiste en dejar que el compuesto o compuestos

2.7.69

309252



débilmente acídicos que contiene metal se formen in situ a una temperatura elevada haciendo que un material soporte que contiene un metal reaccione con un ácido, en particular con un ácido mineral fuerte, preferiblemente ácido sulfúrico. Los catalizadores así preparados tienden a presentar una actividad de descomposición muy elevada, con un porcentaje de recuperación de alcohol muy satisfactorio. El material soporte es preferiblemente gamma-alúmina.

Cuando reacciona este material con ácido sulfúrico o ácido fosfórico, se forman, respectivamente los compuestos débilmente ácidos sulfato de aluminio y fosfato de aluminio.

Pueden prepararse catalizadores muy activos haciendo que un material soporte que contiene metal reaccione con una sal de amonio de un ácido mineral fuerte, en particular con sulfato amónico o sulfato ferroso amónico.

La temperatura de calcinación depende del componente ácido presente en el material soporte. Por regla general, es suficiente una temperatura de calcinación ligeramente superior a 250°C, pero cuando ha de hacerse reaccionar un material soporte que contiene metal con un compuesto acídico, la calcinación se efectúa preferiblemente a una temperatura más alta, por ejemplo, en el intervalo que va desde 400 a 700°C. Las temperaturas de calcinación particularmente preferidas están comprendidas en el intervalo que va desde 500 a 700°C.

Los catalizadores del tipo que se considera aquí son ventajosos por el hecho de que la reacción de descomposición se puede llevar a cabo a temperaturas relativamente bajas. En general, las temperaturas pueden variar ampliamente, pero las temperaturas preferidas están comprendidas entre 100 y 200°C, siendo el intervalo que va



5 desde 140 a 175°C el más preferido. Los catalizadores son ventajosos también cuando el alcohol utilizado tiene más de un átomo de carbono, y puede por consiguiente descomponerse con formación de una olefina y agua, amortiguándose esta reacción secundaria indeseable en gran proporción, a cualquier velocidad.

10 La recuperación de olefina(s) y alcohol(es) a partir de la mezcla resultante de la reacción de descomposición del éter, una vez que dicha mezcla se ha licuado por enfriamiento, puede llevarse a cabo de cualquier manera adecuada, siendo preferible como regla la destilación. En general, deben obtenerse cuatro fracciones, constituidas por la(s) olefina(s), el alcohol o alcoholes, éter o éteres sin convertir, y el éter o éteres di-alcohílico(s) formado(s) por condensación de dos moléculas del alcohol o alcoholes. El éter o éteres sin convertir se recircula(n) adecuadamente a la reacción de descomposición. El alcohol o alcoholes recuperado(s) pueden recircularse a la etapa de la reacción de adición.

20 Cuando está presente agua en la mezcla resultante de la reacción de descomposición, como ciertamente será el caso cuando se introduce vapor de agua en la zona de la reacción de descomposición, se obtendrá una quinta fracción constituida por agua con una pequeña proporción del alcohol o alcoholes. Como regla, la mezcla de reacción procedente de la zona de descomposición formará después, al ser enfriada, dos fases líquidas. La sedimentación dará lugar así a una capa superior que comprende la olefina u olefinas deseadas) y, disuelto en ella, una parte del alcohol o alcoholes, cualesquiera éter o éteres sin convertir,

30
2.7.69

369252

7 JUL



así como cualesquiera éter o éteres formados por condensación de dos moléculas del alcohol o alcoholes; y una capa inferior, que comprende el resto del alcohol o alcoholes junto con agua. Las dos fases pueden fraccionarse por separado, descomponiéndose la fase superior en tres fracciones líquidas individuales, que comprenden el éter o éteres formado(s) por condensación del alcohol o alcoholes, la olefina u olefinas deseada(s) y el éter o éteres sin convertir, respectivamente, mientras que la fase inferior se descompone en una fracción constituida por el alcohol o alcoholes y una fracción constituida por agua con una pequeña proporción del alcohol o alcoholes. Esta fracción acuosa se recircula ventajosamente a la reacción de descomposición, si ha de utilizarse vapor de agua en ella para formar al menos una parte del vapor requerido.

Quando se ha empleado metanol como único alcohol a adicionar al doble enlace olefínico, la capa superior estará constituida por la mono-olefina o mono-olefinas terciaria(s) continuada(s) con metanol, metil-tert.alcohol-éter(es) sin convertir y, posiblemente, algo de éter dimetílico, mientras que la capa inferior estará constituida por metanol y agua. El fraccionamiento de la capa superior, o de la totalidad del líquido en el caso de que no se haya producido separación alguna de fases, se efectúa preferiblemente a la misma presión que se ha aplicado en la etapa precedente de la reacción de descomposición, o a una presión ligeramente mayor. En general, se prefieren presiones de fraccionamiento en el intervalo de 1 a 10 kg/cm².

La destilación de la capa inferior, si se ha producido separación de fases, para obtener el alcohol o al-

5

10

15

20

25

30

2.7.69



coholes, en particular el metanol, en condiciones práctica-
mente exentes de agua, se efectúa preferiblemente a la pre-
sión atmosférica o a una presión ligeramente mayor. En
general, la presión estará comprendida en el intervalo
de 1 a 5 kg/cm². La fase acuosa, que contiene una parte
del alcohol o alcoholes, se obtiene como producto de fon-
do.

El procedimiento de la invención se ilustra por
los Ejemplos que sigue.

Los Ejemplos I-IV se refieren a diversas modifi-
caciones de la etapa de la reacción de adición que forma
parte del procedimiento de la presente invención.

Los Ejemplos V-VIII se refieren a diversas modi-
ficaciones de la reacción de descomposición del éter que
forma parte del procedimiento de la presente invención.

Los Ejemplos IX y X describen realizaciones del
procedimiento global de la invención.

En los casos en que aparece en los Ejemplos la
abreviatura EMTB, significa éter metil tert.-isobutílico,
mientras que la abreviatura EMTP significa éter (ó éteres)
metil tert.isopentílico(s). Se apreciará que puede produ-
cirse el EMTP a partir de cualquiera de dos olefinas ter-
ciarias diferentes, a saber 2-metil-1-buteno y 2-metil-2-
buteno, o de una mezcla de ambas. (Un tercer penteno de ca-
dena ramificada, a saber, el 3-metil-1-buteno, no produce
un éter alcohol terciario/alcohol primario, a no ser que
se isomerice durante la reacción de adición).

EJEMPLO I

Una sal de sodio de un producto de condensación

309252



5 sulfonado poliestireno-divinilbenceno, siendo la proporción de divinilbenceno de 8% en peso, teniendo un volumen de poros de 0,32 ml/ml y una superficie específica de 42,5 m²/g, mientras que el tamaño de partícula era de 0,3 a 0,8 mm. se convirtió en la forma ácido y se humedeció luego con metanol para producir el hinchamiento antes de su empleo . (El material original era una resina comercial cambiadora de catión, puesta en el mercado con el nombre de "Amberlyst-15"). Cuatro ml de la resina hinchada se mez
10 clararon con 9 ml de perlas de vidrio y la mezcla se introdujo en un tubo de acero que tenía una longitud de 20 cm y un diámetro interior de 0,8 cm.

15 Una mezcla líquida constituida por isobuteno, metanol y n-pentano en una relación molar de 25:31:75 se hizo pasar a través del tubo a una presión de 20 kg/cm² absolutos. La temperatura de reacción se mantuvo constante a 90°C., habiéndose dispuesto el tubo en un termostato agitado a fondo. El líquido que salió del tubo se recogió en su totalidad y se determinó el rendimiento de EMTB (moles % con respecto a isobuteno).
20

25 Se efectuaron varias operaciones, variándose la temperatura de la reacción y la velocidad espacial horaria del líquido (litros de alimentación por litro de catalizador hinchado y por hora). Las condiciones y los resultados se muestran en la Tabla siguiente:

2.7.69



739252

5

10

15

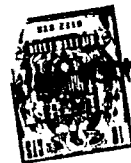
20

25

2.7.69

| temperatura (°C) | velocidad espacial horaria del líquido | rendimiento de EMTB |
|------------------|---|------------------------|
| 50 | 5,0 | 73,1 |
| | 11,7 | 38,8 |
| | 14,4 | 32,7 |
| | 18,4 | 26,1 |
| | 25,0 | 18,9 |
| | 33,3 | 13,9 |
| | 50,0 | 9,4 |
| 70,0 | 7,0 | |
| 70 | 0,6 | 94,2 |
| | 5,0 | 95,0 |
| | 10,0 | 94,7 |
| | 13,3 | 92,8 |
| | 25,0 | 73,7 |
| 80 | 2,4 | 93,0 |
| | 5,5 | 92,8 |
| | 7,7 | 92,8 |
| | 32 | 91,1 |
| | 40,6 | 88,3 |
| | 47,3 | 84,1 |
| | 78 | 77,1 |
| 90 | 10 | 90,5 |
| | 13,3 | 90,6 |
| | 27,4 | 90,2 |
| | 57,5 | 88,7 |
| | 80 | 85,7 |

369252



Se efectuó también un experimento utilizando, en lugar de "Amberlyst-15", otra resina comercial cambiadora de catión, "Dowex-50W-X-8(H)", la cual, en su forma de sal sódica, tiene un volumen de poros de 0,02 ml/ml, una superficie específica menor de 0,1 m²/g, y un tamaño de partícula de 0,4-0,7 mm. A una temperatura de reacción de 90°C, la velocidad espacial horaria del líquido tuvo que reducirse a 5,7 litros de alimentación por litro de catalizador hinchado y por hora en orden a obtener EMTB con un rendimiento de 88% en moles con respecto al isobuteno.

EJEMPLO II

Se utilizó como material de partida una fracción C₅ de una gasolina obtenida por cracking catalítico. Tenía la siguiente composición:

| Componente | % peso |
|--|--------|
| 2-metil-1-buteno | 10,9 |
| 2-metil-2-buteno | 20,0 |
| 2-metilbutano | 40,9 |
| 2-n-penteno(trans) | 9,5 |
| 2-n-penteno (cis) | 4,5 |
| 1-n-penteno | 2,9 |
| n-pentano | 8,0 |
| 3-metil-1-buteno | 1,9 |
| hidrocarburos más ligeros que C ₅ | 0,4 |
| hidrocarburos más pesados que C ₅ | 1,0 |



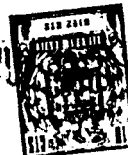
Los isopentenos terciarios se hicieron reaccionar con metanol para obtener el EMTP correspondiente. Esta reacción se llevó a cabo en la manera descrita en el Ejemplo I. La presión en el tubo reactor fué de 10 atm. absolutas, la temperatura fué de 70°C y, empleando "Amberlyst-15" acidificado e hinchado como catalizador, la velocidad espacial horaria del líquido fué de 2,5 litros de alimentación por litro de catalizador hinchado y por hora. La relación molar de metanol a isopentenos terciarios fué de 2:1 en un primer experimento, 1,3:1 en un segundo experimento, y 4:1 en un tercer experimento. El rendimiento de EMTP con respecto a los isopentenos terciarios fué de 70% en moles en cada uno de los tres experimentos.

Cuando se utilizó "Dowex-50W-8(H)" acidificado e hinchado como catalizador a la misma temperatura y presión, el rendimiento de EMTP fué sólo de 60% en moles a una velocidad espacial horaria del líquido de 2,5 litros de alimentación por litro de catalizador hinchado y por hora. La velocidad espacial horaria del líquido tuvo que reducirse a 1,25 con objeto de obtener un rendimiento de 70% en moles.

EJEMPLO III

El isobuteno contenido en una mezcla de hidrocarburos constituida por 32,5% vol. de isobuteno, 51,6% de n-butenos, 14,6% vol. de butanos saturados, 0,1% vol. de propano y 1,2% vol. de 1,3-butadieno, se convirtió en EMTB por una reacción con metanol bajo la influencia de "Amberlyst-15" acidificado e hinchado como catalizador. La mezcla hidrocarburada, junto con 1,5 veces la cantidad

369252



de metanol teóricamente requerida para la conversión completa del isobuteno en el éter, se introdujo por la parte superior de un reactor cilíndrico que tenía una altura de 50 cm y un diámetro de 5 cm. La temperatura del reactor se mantuvo a 80°C, y la presión a 9 atm. abs.

En estas condiciones, el líquido de la parte superior del reactor estaba en ebullición, y la turbulencia resultante de ello mantuvo el catalizador en dispersión en esta parte del reactor, formando así una zona de reacción primaria. En la parte inferior del reactor, formando una zona de reacción secundaria, había un lecho fijo de catalizador. En la zona primaria, el calor de reacción se eliminó por evaporación, condensándose los vapores con ayuda de un condensador de reflujo conectado al extremo superior del reactor, y recirculándose el condensado así formado a la zona primaria. En la parte inferior de la zona primaria, la reacción se aproximó ya al equilibrio, siendo en ella menos intensa la acción hirviente que en la parte superior de la misma zona, y siendo la dispersión del catalizador cada vez más densa. En la zona secundaria no tenía lugar ebullición en absoluto, y el lecho catalítico fijo proporcionaba el contacto necesario para completar el establecimiento del equilibrio.

La alimentación se introduce al principio en el reactor a una velocidad espacial horaria del líquido de 5, luego de 20 y finalmente de 40 litros de alimentación por litro de catalizador y hora. Invariablemente, se obtuvo EMTB con un rendimiento de 96% en moles con respecto al isobuteno, lo que corresponde al equilibrio.

369252



EJEMPLO IV

Empleando como material de partida la misma fracción C₅ que en el Ejemplo II, los isopentenos contenidos en ella se hicieron reaccionar con metanol para formar EMTP en un reactor del tipo que se muestra en la Fig. 2. Este reactor era un recipiente cilíndrico que tenía un diámetro de 5,08 cm. y una altura de 30 cm. El tubo cilíndrico 7 mostrado en la Figura 2, que tenía un diámetro interno de 0,5 cm y una altura de 18,5 cm., se dispuso co-axialmente dentro del recipiente del reactor. El extremo inferior de este tubo estaba provisto de un embudo que tenía una altura de 1,5 cm. y un diámetro máximo de 2,3 cm., siendo la distancia entre el embudo y el fondo del recipiente de 2 cm. La tubería de entrada, provista de una boquilla que tenía un orificio de 0,05 cm y una longitud de 0,5 cm., entraba en el recipiente por su fondo y descargaba en el embudo a una distancia de 0,5 cm del tubo verdadero. El recipiente estaba provisto en el fondo con una tubería de salida que contenía un filtro. En el extremo superior del recipiente estaba conectado un condensador de reflujo. La cantidad total del catalizador ("Amberlyst-15" en estado acidificado e hinchado) era de 100 gramos. Una mezcla del material hidrocarburo de partida y metanol se introdujo a una velocidad espacial horaria del líquido de 4,5 litros de alimentación por litro de catalizador y por hora. El caudal de alimentación total fué de 450 g/hr. La presión en el reactor fué de 4 atm. abs., y la temperatura del reactor, de 70°C.

Como en el experimento descrito en el Ejem

30
2.7.69



5 plo III, en el reactor existían dos zonas. El líquido contenido en el tubo se mantenía en ebullición vigorosa y las partículas del catalizador eran arrastradas hasta el embudo y el tubo, mezclándose con el líquido que hervía en el recipiente. Esto motivaba una intensa circulación del catalizador y, en consecuencia, una reacción rápida.

Se obtuvo EMTB con un rendimiento de 72% en moles con respecto a los isopentenos terciarios. Este rendimiento corresponde al equilibrio.

10 EJEMPLO V

En una serie de experimentos se descompuso EMTB en isobuteno y metanol utilizando como catalizador una gamma-alúmina comercialmente asequible, cuya superficie específica, conocida, era superior a $25 \text{ m}^2/\text{g}$.

15 Se empleó un reactor tubular que estaba provisto de aislamiento térmico. El diámetro interno del reactor era de 2 cm., y el lecho catalítico medía 22 cm de longitud. El reactor estaba provisto de un termopar deslizable, dispuesto de manera centrada. Los compuestos a alimentar al reactor se llevaron a la temperatura deseada con ayuda de un precalentador que tenía una longitud de 25 cm y un diámetro interior de 2 cm, y que estaba lleno de perlas de vidrio. La temperatura del precalentador se controlaba por medio de calentamiento eléctrico externo.

25 En el experimento Núm. 1, se hizo pasar 1 kg de EMTB a través del reactor a 250°C y a una presión de $6 \text{ kg}/\text{cm}^2$, sin adición de vapor de agua, a una velocidad de 1 kg de EMTB por kg de catalizador y por hora.

30 En el experimento Núm. 2, se añadieron tres moles de H_2O por mol de EMTB, permaneciendo idénticas las



restantes condiciones.

En el experimento Núm. 3, se añadió nitrógeno en lugar de vapor de agua, permaneciendo las restantes condiciones iguales que en el experimento Núm. 2. La relación molar de nitrógeno a EMTB fué de 3:1.

En los experimentos Núms. 4-7, las condiciones fueron las mismas que en el experimento Núm. 2, excepto que la temperatura de reacción fué diferente a saber, 200, 235, 245 y 255°C, respectivamente. En el experimento Núm. 8, la temperatura fué de 200°C (como en el experimento Núm. 4), pero la presión fué la atmosférica en lugar de 6 kg/cm².

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla siguiente:

| Exper. Núm. | Temp., °C | Conversión del EMTB, % moles | Recuperación de CH ₃ OH, % moles |
|-------------|-----------|------------------------------|---|
| 1 | 250 | más de 99 | 5 |
| 2 | 250 | 97 | 98 |
| 3 | 250 | 95 | 20 |
| 4 | 200 | 15 | 99 |
| 5 | 235 | 85 | 99 |
| 6 | 245 | 97,5 | 99 |
| 7 | 255 | 99,5 | 97,5 |
| 8 | 200 | 90 | 98 |

El experimento Núm. 6 se continuó durante largo tiempo. Se encontró que la conversión de EMTB y la recuperación de metanol habían permanecido constantes al cabo de 10 horas de operación y de 400 horas de operación, respectivamente. De acuerdo con ello, la actividad del

309252



catalizador no había disminuído.

En una serie ulterior de experimentos (Núms. 9-12) las condiciones fueron nuevamente las mismas que en el experimento Núm. 2, excepto que se añadieron cantidades variables de agua. Los resultados se muestran en la Tabla siguiente:

| Exper. Núm. | Relación molar de H ₂ O a EMTB | Conversión del EMTB, % moles | Recuperación del CH ₃ OH, % moles |
|-------------|---|------------------------------|--|
| 9 | 1:1 | 99 | 30 |
| 10 | 3:1 | 97 | 98 |
| 11 | 6:1 | 70 | 99 |
| 12 | 9:1 | 40 | 100 |

Finalmente, se realizó una serie de experimentos (Núms. 13-17) con catalizadores constituidos por gamma-alúmina comercial, cuya superficie específica, conocida, era superior a 200 m²/g, y en la cual se habían introducido grupos sulfato. Las condiciones fueron las mismas que en el experimento núm. 2, excepto en el experimento Núm. 17, en el que se introdujeron cantidades equimoleculares de H₂O y EMTB, mientras que la temperatura de reacción fué de 180°C. Los resultados se muestran en la Tabla siguiente:

300252



| Exp. Núm. | Contenido en grupos sulfato, % peso | Temp., °C. | Conversión del EMIB, % moles | Recuperación del CH ₃ OH, % moles |
|-----------|-------------------------------------|------------|------------------------------|--|
| 13 | below 0,1 | 250 | 98 | 99,5 |
| 14 | 0,33 | 250 | 98 | 99 |
| 15 | 4,5 | 250 | 98 | 98 |
| 16 | 10,0 | 250 | 98 | 90 |
| 17 | 4,5 | 180 | 30 | 100 |



309252

Cuando , como en el experimento Núm. 17, la recuperación de CH_3OH es prácticamente completa, pero la conversión del EMTB es baja, el EMTB sin convertir puede, por supuesto, recircularse al reactor de descomposición, después que se ha separado del isobuteno y del metanol. De esta manera persiste la ventaja de que se evita de manera prácticamente completa la formación de subproductos, en particular de éter dimetílico.

EJEMPLO VI

En una serie de experimentos, una mezcla gaseosa de 85% vol. de EMTB y 15% vol. de metanol se hizo entrar en el reactor descrito en el Ejemplo V a una velocidad espacial horaria del líquido de 1,0 kg por kg de catalizador y por hora. La temperatura fué de 165°C y la presión de 6 atm. absolutas. Se ensayaron diversos catalizadores. En cada uno de los experimentos se determinó la conversión del EMTB y la recuperación del metanol.

En el experimento Núm. 1 se utilizó un catalizador que se había preparado por impregnación de gamma-alúmina con una solución acuosa de sulfato de aluminio, seguida de secado y calcinación durante 3 horas a 450°C .

En el experimento Núm. 2 se utilizó como catalizador gamma-alúmina pura.

En el experimento Núm. 3 se empleó un catalizador que se había preparado de la misma manera que el del experimento Núm. 1, excepto que se utilizó sílice en lugar de gamma-alúmina.

En el experimento Núm. 4 se empleó un catalizador que se había preparado por impregnación de gamma-

369252



5 alúmina con ácido sulfúrico acuoso al 30% en peso seguida de secado y calcinación como se ha indicado para el catalizador del experimento Núm. 1, Se apreciará que el catalizador del experimento Núm. 4 era similar al del experimento Núm. 1, ya que durante la calcinación se formó in situ sulfato de aluminio sobre la alúmina impregnada.

10 En los experimentos Núms. 5 y 6 se emplearon también catalizadores similares a los de los experimentos Núms. 1 y 4, pero preparados por impregnación de gamma-alúmina con una solución acuosa de sulfato amónico, seguida de secado y calcinación como se ha descrito arriba.

15 En los Experimentos Núms. 7-10 se emplearon catalizadores que se habían preparado de la misma manera que el catalizador del experimento Núm. 5, pero con temperaturas de calcinación diferentes.

Los resultados obtenidos en todos estos experimentos se muestran en la Tabla que sigue:

| Exper. Núm. | Contenido en grupos SO ₄ , % peso (con respecto al material soporte) | Temperatura de calcinación, % | Temperatura de descomposición, °C | EMTB descom- puesto, % moles | Recuperación del metanol, % moles |
|-------------|---|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 20 | 450 | 165 | 92 | 95,4 |
| 2 | - | - | 165 | 99 | menos de 5 |
| 3 | 20 | 450 | 165 | 95 | 92 |
| 4 | 20 | 450 | 160 | 84 | 98,2 |
| 5 | 22 | 450 | 166 | 89 | 96,2 |
| 6 | 20 | 450 | 160 | 85 | 99,0 |
| 7 | 20 | 150 | 155 | 0 | 100 |
| 8 | 20 | 350 | 155 | 12 | 100 |
| 9 | 20 | 550 | 165 | 89 | 98,0 |
| 10 | 20 | 650 | 155 | 92 | 98,0 |

369252

7 Jul



369252



EJEMPLO VII

5 Se llevó a cabo una serie de experimentos en las mismas condiciones indicadas en el Ejemplo VI con catalizadores producidos por impregnación de gamma-alúmina con una solución acuosa de diversas sales, seguida de secado y calcinación a 450°C.

10 En el experimento Núm. 1 se utilizó una solución acuosa de ortofosfato diamónico, por lo que en la calcinación se formó fosfato de aluminio.

En el experimento Núm. 2 se empleó el mismo catalizador, pero la temperatura de descomposición fue ligeramente diferente.

15 En el experimento Núm. 3 se utilizó una solución acuosa de sulfato de zinc.

En los experimentos Núms. 4-7 se emplearon, respectivamente, soluciones de sulfato ferroso amónico, sulfato férrico, sulfato de cobalto y sulfato de níquel.

20 En el experimento Núm. 8 se empleó un catalizador de hidrodesulfuración de cobalto-molibdeno comercialmente disponible, que contenía también gamma-alúmina como material soporte, pero cuyo procedimiento de preparación era desconocido. Sin embargo, se encontró que contenía 8,2% en peso de molibdeno, 3,3% en peso de cobalto, 2,5% en peso de grupos SO_4 , y 1% en peso de SiO_2 con respecto al peso del material soporte.

25 En el experimento Núm. 9 se utilizó el mismo catalizador de desulfuración que en el experimento Núm. 8, después de haberlo sulfurado con ayuda de sulfuro de hidrógeno.

30 2.7.69

369252



Los resultados de los experimentos se muestran
en la tabla siguiente.

369252



| Catalizador Nº | Contenido de grupos PO ₄ ó SO ₄ , % en peso (con respecto al ma- terial soporte) | Temperatura de descomposición, °C. | EWTB descompuesto, % en moles | Recuperación de metanol, % en moles |
|-------------------|---|--|----------------------------------|---|
| 1 | 20 | 165 | 75 | 97,4 |
| 2 | 20 | 161 | 91 | 99,0 |
| 3 | 20 | 165 | 35 | 99,75 |
| 4 | 20 | 162 | 88 | 98,8 |
| 5 | 20 | 165 | 82 | 99,0 |
| 6 | 20 | 160 | 40 | 99,5 |
| 7 | 20 | 155 | 20 | 99,5 |
| 8 | 2,5 | 155 | 65 | 99,0 |
| 9 | 2,5 | 155 | 65 | 98,5 |

369252



El experimento Núm. 2 se continuó durante 250 horas de operación. Se encontró que la descomposición del EMTB y la recuperación del metanol permanecían inalteradas.

5 EJEMPLO VIII

Se repitió el experimento Núm. 1 del Ejemplo VI, pero el EMTB fué reemplazado por EMTP; la mezcla introducida en el reactor contenía 25% en peso en lugar de 15% en peso de metanol y, por consiguiente, 75% en peso de EMTP; la temperatura de reacción fué de 160°C y la presión fué de 3 atm. absolutas. La descomposición del EMTP ascendió a 98% en moles, y la recuperación del metanol a 99,0% en moles. El catalizador no mostró todavía pérdida alguna de actividad después de 250 horas de operación.

15 EJEMPLO IX

Se aisló isobuteno a partir de una mezcla hidrocarburada técnica constituida por 24,9% en peso de isobuteno y 75,1% en peso de hidrocarburos C₄ distintos del isobuteno, empleando el equipo representado diagramáticamente en la Fig. 4 de los dibujos. Por la tubería 1 la mezcla hidrocarburada y el alcohol o alcoholes pueden introducirse en el reactor 2, mientras que el alcohol o alcoholes recuperados después de la etapa de descomposición pueden recircularse por la tubería 3 que va a parar a la tubería 1. El efluente líquido del reactor 2 se lleva por la tubería 4 a la columna de fraccionamiento 5. Preferiblemente, esta columna se mantiene a una presión más baja que la aplicada en el reactor 2, pero lo bastante alta para per-

369252



mitir el uso de agua de refrigeración convencional, normal-
mente asequible, para efectuar la condensación de la frac-
ción de cabezas al estado líquido. La fracción de cabezas,
que además de hidrocarburos puede contener algo de alcohol,
5 se extrae por la tubería 18. La fracción de cola, consti-
tuída por el éter o éteres y la mayor parte del alcohol o
alcoholes no convertidos, se conduce, por las tuberías 6
y 7, al reactor de descomposición 8. Corrientes de recir-
culación de agua y de éter o éteres no descompuesto(s) se
10 introducen en la tubería 7 por las tuberías 9 y 10, res-
pectivamente. La mezcla de reacción que sale del reactor
de descomposición se enfría y se lleva al separador de fa-
ses 12 por la tubería 11. La capa superior formada, que
comprende, además de una parte del alcohol o alcoholes,
15 la(s) mono-olefina(s) terciaria(s) deseada(s), éter(es) no
convertido(s), y cualquier sub-producto de éter formado
por condensación de dos moléculas del alcohol, se retira
por la tubería 13 y se introduce en la columna de frac-
cionamiento 14. El sub-producto de éter se elimina como
20 una fracción de cabezas por la tubería 19. Por la tubería
15, el producto de cola de la columna 14 se introduce en la
columna 16, de la cual se recupera(n) la(s) mono-olefi-
na(s) terciaria(s) deseada(s) como fracción de cabezas por
la tubería 17. La fracción de cola, constituida principal-
25 mente por éter(es) no convertido(s) y por una pequeña pro-
porción del alcohol o alcoholes, se recircula al reactor
de descomposición 8 por la tubería 10 como ya se ha indi-
cado arriba.

La capa inferior del separador 12, cons-
tituida por la mayor proporción del alcohol o alcoholes y

369252



por agua, se conduce por la tubería 20 a una columna de fraccionamiento 21. El alcohol o alcoholes se obtiene(n) en condiciones prácticamente exentas de agua como fracción de cabezas, la cual se recircula al reactor 2 por la tubería 3
5 como ya se ha indicado arriba. La fracción de cola, constituida por agua con una pequeña proporción del alcohol o alcoholes, se recircula al reactor de descomposición 8 como se ha indicado también en lo que antecede. Por supuesto, puede añadirse a esta corriente agua de complemento, si es
10 necesario.

Como los hidrocarburos separados por las tuberías 18 y 17 pueden contener una pequeña cantidad del alcohol o alcoholes, puede ser ventajoso lavar estas corrientes con la fracción de cola de la columna 21 antes de
15 introducir esta fracción en la tubería 7 para su re-utilización en el reactor de descomposición 8, a fin de recuperar el alcohol o alcoholes disuelto(s). Pueden introducirse en el equipo alcohol o alcoholes adicionales en cualquier punto adecuado.

20 Durante el experimento a que aquí se hace referencia, el reactor 2 contenía el mismo catalizador que en la mayoría de los experimentos descritos en los ejemplos I-IV, a saber "Amberlyst-15", en condiciones acidificadas e hinchadas. La alimentación introducida en el reactor 2 estaba constituida por 100 kg de la mezcla hidrocarburada y 21 kg de metanol por hora, siendo la velocidad
25 espacial horaria del líquido de 40 litros de la alimentación líquida por litro de catalizador hinchado y por hora. La temperatura en el reactor 2 era de 80°C y la presión de
30 9 atm. absolutas. En estas condiciones, la mezcla de reac-



309252

5 ción estaba en ebullición. La turbulencia ocasionada por la ebullición mantenía una parte del catalizador dispersado en el líquido, permaneciendo el resto del catalizador en condiciones no dispersadas y formando un lecho fijo de catalizador en la parte inferior del reactor. El reactor estaba provisto de un condensador de reflujo, a fin de que los componentes vaporizados por la ebullición fuesen devueltos a la zona de reacción. La mezcla de reacción pasaba primero por la zona que contenía el catalizador dispersado, y después por la zona que contenía el lecho fijo de catalizador.

10 El efluente del reactor 2 estaba constituido por 37,7 kg. de EMTB, 7,3 kg de metanol y 76 kg de hidrocarburos no convertidos por hora. La destilación en la columna 5, a una presión de 6 atm.. absolutas, produjo como fracción de cabezas 76 kg de hidrocarburos no convertidos y 0,8 kg de metanol por hora, y como fracción de cola 37,7 kg de EMTB y 6,5 kg de metanol por hora. A esta fracción de cola se añadió vapor de agua por la tubería 9 (24 kg por hora) y por la tubería 10 una mezcla de EMTB y metanol (1,2 kg de EMTB y 0,5 kg de metanol por hora). El reactor de descomposición 8 se cargó con 40 kg de gamma-alúmina, que tenía una superficie específica de $230 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros de $0,56 \text{ ml/g}$. El éter a descomponer se introdujo a una velocidad espacial horaria en peso de 1 kg por kg de catalizador y por hora. La temperatura en el reactor de descomposición era de 245°C ., y la presión era de 6 atm. absolutas.

25 El efluente del reactor de descomposición 8 estaba constituido por 24,0 kg de isobuteno, 24,2 kg de

2.7.69

369252



agua, 20,1 kg de metanol, 0,4 kg de éter dimetílico y 1,2
kg de EMTB por hora. De la capa superior formada en el se-
parador 12 se obtuvieron 24,0 kg de isobuteno, 1,2 kg de
EMTB, 0,4 kg de éter dimetílico y 0,7 kg de metanol por
5 hora, mientras que de la capa inferior se obtuvieron 24,2
kg de agua y 19,4 kg de metanol por hora. La destilación
en la columna 14 a una temperatura en cabezas de 45°C y
a una presión de 10 atm. absolutas produjo como fracción
de cabezas 0,4 kg de éter dimetílico por hora y como frac-
10 ción de cola 24,0 kg de isobuteno, 1,2 kg de EMTB y 0,7
kg de metanol por hora. Mediante la destilación posterior
en la columna 17, se obtuvo como fracción de cabezas una
mezcla de isobuteno y metanol (24,0 kg de isobuteno y 0,2
kg de metanol por hora). Una mezcla de EMTB y metanol (1,2
15 kg de EMTB y 0,5 kg de metanol por hora) se obtuvo como
fracción de fondos. La destilación en la columna 21 produ-
jo 19,4 kg de metanol por hora como fracción de cabezas y
24 kg de agua por hora como fracción de cola. En la tube-
ría 3 se introdujeron 1,6 kg de metanol complementario por
20 hora a fin de obtener la cantidad total de metanol requeri-
da en el reactor.2.

EJEMPLO X

Una mezcla de pentenos terciarios se aisló a
25 partir de una mezcla hidrocarburada técnica constituida por
30% en peso de dichos pentenos y 70% en peso de otros hi-
drocarburos, utilizando equipo muy similar al que se re-
presenta diagramáticamente en la Fig. 5 de los dibujos. Co-
mo en la Fig. 4, el material hidrocarburado de partida y
30 el alcohol o alcoholes se introducen en el reactor 2 por la

369252



tubería 1, introduciéndose en la tubería 1 una corriente de recirculación de alcohol o alcoholes por la tubería 3. El afluente del reactor 2 se conduce también por la tubería 4 a la columna de fraccionamiento 5, y la fracción de cola de esta columna se conduce también al reactor de descomposición (representado ahora por el número 12 en lugar de por el 8 como en la Fig. 4), por la tubería 6. En cambio, la fracción de cabezas procedente de la columna 5 se conduce por la tubería 7 a un segundo reactor para la reacción de adición, representado por el número 8. Una corriente de recirculación de alcohol o alcoholes se introduce en la tubería 7 por la tubería 9. El efluente del reactor 8, que comprende alcohol o alcoholes sin reaccionar y el éter o éteres deseado(s) se conduce por la tubería 10 a la tubería 11, en la que se combina con la corriente conducida por la tubería 6, que comprende también alcohol o alcoholes sin reaccionar y el éter o éteres deseado(s). Las corrientes combinadas se introducen en la columna de fraccionamiento 12, desde la cual los hidrocarburos no convertidos se eliminan como fracción de cabezas, la cual puede contener una pequeña proporción del alcohol o alcoholes, por la tubería 13. (La columna 12 es el equivalente de la columna 5 de la Fig 4, y la tubería 13 es el equivalente de la tubería 18 de la Fig. 4). La fracción de cola de la columna 12, que comprende el éter o éteres y la mayor parte del alcohol o alcoholes, se conduce por la tubería 14 al reactor de descomposición 15. (Los equivalentes de la tubería 7 y del reactor 8 en la Fig. 4, respectivamente; no obstante, no se introduce vapor de agua en absoluto en el reactor de descomposición, mientras que la corriente de recir-

369252



culación de éter(es) no convertido(s) se combina ahora con la corriente de recirculación de alcohol(es) recuperado(s) y se introducen en los reactores para la adición (2 y 8), por lo que no existen equivalentes de las tuberías 9 y 10 de la Fig. 4; se apreciará que, si se desea, la corriente que se hace pasar por la tubería 11 de la Fig. 5 podría tratarse ulteriormente en un equipo prácticamente de la misma clase como la corriente que en la Fig. 4 pasa por la tubería 6 e, inversamente, la corriente que se hace pasar por la tubería 6 de la Fig. 4 podría tratarse ulteriormente con un equipo similar al provisto en la Fig. 5 para tratar la corriente de la tubería 11). La mezcla de reacción que sale del reactor de descomposición 15 no se hace pasar a través de un separador como el separador 12 de la Fig. 4, sino que la totalidad de la mezcla se lleva a la columna de fraccionamiento 17 por la tubería 16. Una fracción de cabezas que comprende la(s) olefina(s) deseada(s), generalmente con trazas del éter o éteres que pueden formarse por condensación del alcohol o alcoholes, sale de la columna 17 por la tubería 18. La fracción de cola que está constituida por éter(es) no descompuesto(s), el alcohol o alcoholes y, como regla, trazas de agua, se extrae por la tubería 19 y se recircula por las tuberías 3 y 9 a los reactores 2 y 8, respectivamente.

Durante el experimento en cuestión del presente Ejemplo, se introdujeron 253 kg de la mezcla hidrocarburada (76 kg de pentenos terciarios y 177 kg de otros hidrocarburos C_5) en el reactor 2 juntos con 70 kg de metanol. El reactor 2 se cargó de nuevo con "Amberlyst 15" en condiciones acidificadas e hinchadas, siendo la canti-

369252



dad de este catalizador de 65 kg. Así, la velocidad espacial horaria en peso ascendió a 5,0 litros de alimentación total por litro de catalizador hinchado y por hora. La temperatura en el reactor 2 fue de 75°C y la presión de 6 atm. absolutas. En estas circunstancias, la mezcla de reacción entró en ebullición. La turbulencia ocasionada por este fenómeno hizo que una parte del catalizador se mantuviese dispersada en el líquido, permaneciendo el resto del catalizador en condiciones no dispersadas y formando un lecho catalítico fijo en la parte inferior del reactor. El reactor estaba provisto de un condensador de reflujo, de tal manera que los componentes vaporizados por la ebullición volviesen a la zona de reacción. La mezcla de reacción pasó primero por la zona que contenía el catalizador dispersado y después a través del lecho catalítico fijo.

El efluente del reactor 2 estaba constituido por 65 kg de EMTP, 46 kg de metanol, 24 kg de pentenos terciarios y 177 kg de otros hidrocarburos C₅ por hora. La destilación en la columna 5 a una presión de 3 atm. absolutas produjo como fracción de cabezas 24 kg de pentenos terciarios, 177 kg de otros hidrocarburos C₅ y 23 kg de metanol por hora, y la fracción de cola 76 kg. de EMTP y 23 kg de metanol por hora. La fracción de cabezas se alimentó al reactor 8 a una velocidad espacial horaria en peso de 5 litros de alimentación total por litro de catalizador hinchado y por hora. No se añadió corriente de recirculación alguna, como la proporcionada por la tubería 9 en la Fig. 5. El reactor 8 contenía el mismo catalizador que el reactor 2, pero únicamente en forma de lecho fijo. La temperatura en el reactor 8 era de 75°C y la

369252



presión de 6 atm. absolutas.

El efluente del reactor 8 estaba constituido por 24 kg de EMTP, 15,5 kg de metanol, 7,5 kg de pentenos terciarios y 177 kg de otros hidrocarburos C_5 por hora.

5 La destilación en la columna 12 a una presión de 3 atm. absolutas produjo una mezcla de 7,5 kg de pentenos terciarios, 12 kg de metanol y 177 kg de otros hidrocarburos C_5 por hora como fracción de cabezas. Como fracción de cola se obtuvo una mezcla de 24 kg de EMTP y 3,5 kg de metanol por hora. La fracción de cola de la columna 5 (99 kg) no se condujo a la columna 12, como se muestra en la Fig. 5, sino que se combinó con la fracción de cola de la columna 12 y una corriente de recirculación de la tubería 19 que, contrariamente a como se representa en la Fig. 5, iba a parar a la tubería 14 y no a la tubería 3. Así pues, la alimentación al reactor de descomposición 15 estaba constituida por 100 kg de EMTP y 26,5 kg de metanol por hora. La fracción de cabezas de la columna 12 se extrajo con 40 kg de agua. El refinado estaba constituido por 177 kg de hidrocarburos C_5 distintos de los pentenos terciarios y 7,5 kg de pentenos terciarios por hora, y el extracto estaba constituido por 12 kg de metanol y 40 kg de agua por hora. El extracto se separó por destilación en 12 kg de metanol y 40 kg de agua por hora. El metanol se recirculó por la tubería 3, la cual no estaba conectada con la tubería 19 como en la Fig. 5, al reactor 2, junto con 0,5 kg de metanol adicional por hora.

El reactor de descomposición 15 se cargó con 100 kg de un catalizador constituido por gamma-alúmina que contenía un 20% en peso de grupos SO_4 , referido a la gamma-



alúmina. Este catalizador se había preparado por calcina-
ción a una temperatura de 650°C de gamma-alúmina impregna-
da con sulfato amónico. La alúmina tenía una superficie
específica de 230 m²/g y un volumen de poros de 0,56
5 ml/g. La velocidad espacial horaria en peso a la que se
introdujo la alimentación en el reactor de descomposición
15 ascendió a 1,0 kg de EMTP por kg del catalizador y
por hora. La temperatura en el reactor de descomposición
era de 160°C, y la presión era de 3 atm. absolutas. El
10 efluente del reactor de descomposición 15 estaba consti-
tuído por 66 kg de los isopentenos deseados, 56 kg de
metanol, 0,36 kg de éter dimetílico, 0,14 kg de agua y 4
kg de EMTP por hora. De acuerdo con esto, se descompusie-
ron 96% en moles del éter y la recuperación del metanol
15 ascendió a 99% en moles. La destilación en la columna 17
produjo como fracción de cabezas una mezcla de 66 kg de
isopentenos, 0,36 kg de éter dimetílico y 4,6 kg de me-
tanol por hora, y como fracción de cola una mezcla de 51,4
kg de metanol, 4 kg de EMTP y 0,14 kg de agua por hora.
20 La fracción de cola se recirculó al reactor de descompo-
sición 15 como se ha indicado en lo que antecede.

* * * * *

Se apreciará que, tanto en la Fig. 4 como en
la Fig. 5 puede darse al reactor 2 una forma como la que
25 se representa diagramáticamente por una cualquiera de
las Figuras 1-3.



309252

Esta solicitud que corresponde a la presentada
en Gran Bretaña, el día 9 de Julio de 1.968, bajo los N^{os}
32.612/68, 32.613/68 y 32.615/68 y 20 de Septiembre de
1.968, bajo el N^o 44.749/68, se acoge a los beneficios del
5 artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- R E I V I N D I C A C I O N E S -

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

15 1.- Un procedimiento para el aislamiento de
una o más mono-olefinas terciarias, como se han definido
anteriormente, que tienen de cuatro a siete átomos de car-
bono en sus moléculas, a partir de una mezcla hidrocarbura-
da que contiene las mismas, caracterizado por el hecho de
que uno o más alcoholes primarios que tienen de uso a seis
20 átomos de carbono en sus moléculas se añaden al doble
enlace o dobles enlaces de la olefina u olefinas en cues-
tión mientras que éstas están todavía presentes en la mez-
cla hidrocarburada, a fin de que la (s) olefina (s) se con-
vierta(n) en uno o más éteres, separándose después el éter
o éteres formados del material hidrocarburado que no ha
25 reaccionado y descomponiéndose después de ello en la mono-
olefina o mono-olefinas y en el alcohol o alcoholes origi-
nales, recuperándose el (o los) primero(s) por separación
del alcohol o alcoholes, que, si se desea, puede(n) recir-
cularse a la zona de reacción en la que se forma(n) el éter
30 o éteres.



2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se aísla isobuteno a partir de una mezcla de hidrocarburos que lo contiene.

5 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se aíslan uno o más isopentenos terciarios a partir de una mezcla hidrocarburada que los contiene.

10 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que solamente se emplea alcohol metílico para reaccionar con la(s) olefina(s) en cuestión.

15 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la adición del alcohol o alcoholes a la(s) olefina(s) se efectúa bajo la influencia catalítica de una resina cambiadora de catión que contiene grupos SO_3H , la cual, en la forma de su sal sódica, tiene una superficie específica mayor de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros mayor de $0,05 \text{ ml/ml}$.

20 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la adición del alcohol o alcoholes a la(s) olefina(s) se efectúa de tal manera que la mezcla de reacción, que se encuentra en el estado líquido, se pone primero en contacto con un catalizador sólido que se mantiene dispersado en el líquido por la turbulencia ocasionada por dicho líquido que se halla en ebullición, vaporizándose uno o más de sus componentes por la ebullición, y posteriormente se pone en contacto con un lecho fijo de un catalizador sólido.

25
30

309252



5 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la descomposición del éter o éteres se efectúa bajo la influencia catalítica de gamma-alúmina que tiene una superficie comprendida en el intervalo que va desde 100 a 400 m²/g.

10 8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que el catalizador contiene además de la alúmina también una pequeña cantidad de grupos aniónicos térmicamente estables derivados de uno o más ácidos minerales fuertes.

15 9.- Un procedimiento según las reivindicaciones 7 ó 8, caracterizado por el hecho de que se introduce vapor de agua en la zona de reacción para la descomposición del éter o éteres.

20 10.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado por el hecho de que la descomposición del éter o éteres se efectúa en presencia de un catalizador que comprende un material soporte que tiene una superficie específica comprendida en el campo de 100 a 400 m²/g, y uno o más componentes débilmente acídicos que contienen metales en una cantidad total que está comprendida entre 20 y 30% en peso con respecto al material soporte.

25 11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que el material soporte es gamma-alúmina.

30 12.- Un procedimiento para el aislamiento de una o más mono-olefinas terciarias.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que

369252



antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cincuenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

7 JUL 1969

5

Madrid,

P.A.

Alberto Elizaburo
Por Poder.

2.7.69

f.b.

- 55 -



309252

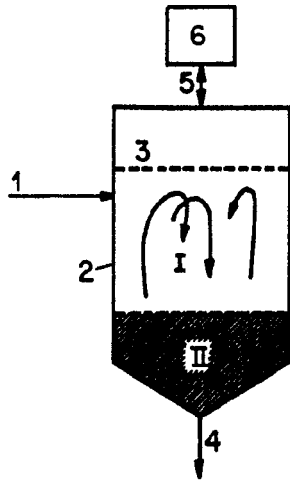


FIG. 1

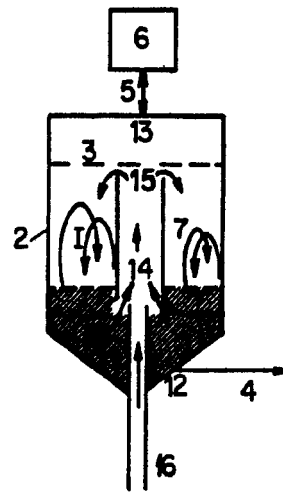


FIG. 2

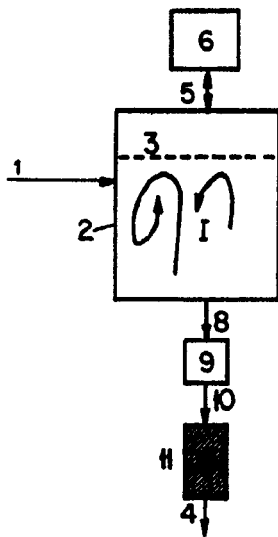


FIG. 3

Handwritten signature or initials.

369252

369252

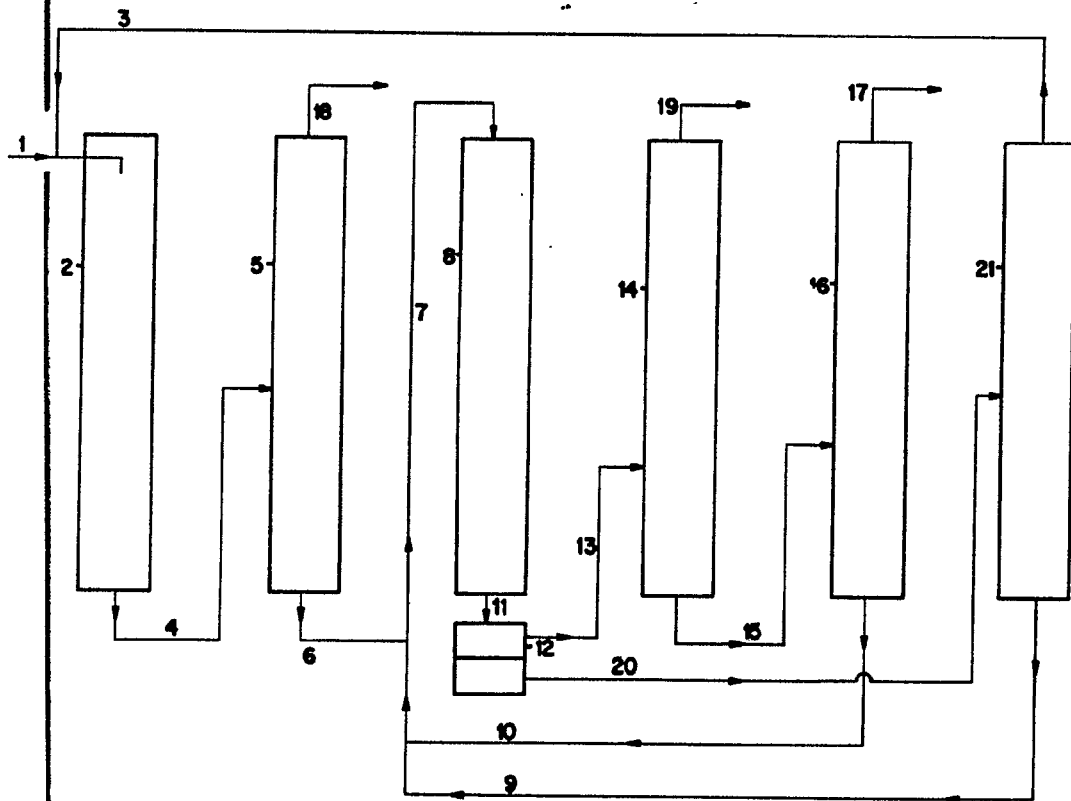


FIG. 4

Art

369252

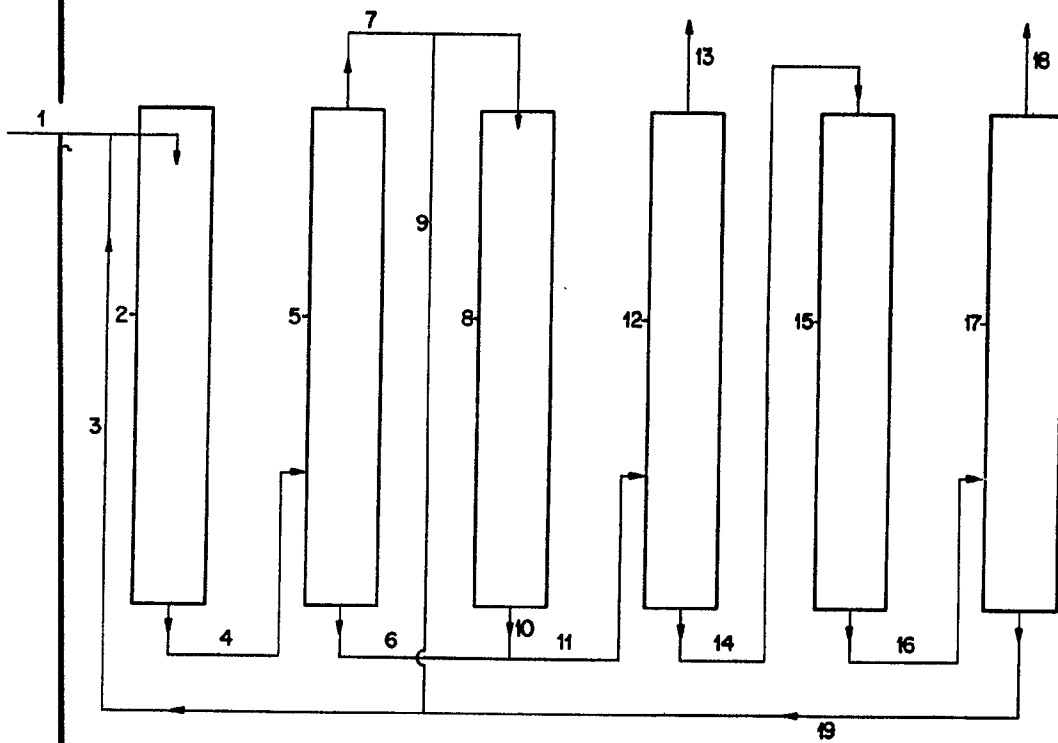


FIG. 5

Artis