

S/Ref.: 660023-A-SPN

N/Ref.: OG. 18959/ml



21

PATENTE DE INVENCION

376368

376368

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCESO PARA LA PRODUCCION DE POLIENOS"

Solicitante: La sociedad norteamericana: MARATHON OIL
COMPANY, con domicilio en 539 South
Main Street, FINDLAY, OHIO, U.S.A.-

Inventores: Mr. Joe T. Kelley,
Mr. David W. Hall,
Mr. George M. Bailey y
Mr. Danford H. Olson.

376368



RESUMEN DE LA INVENCION

La invención se refiere a un proceso para la producción de polienos mediante la pirolisis de éteres halo-sustituídos, y en el que la pirolisis es efectuada en la fase vapor, en presencia de tamices moleculares y/o vapor, Los productos de reacción del paso de pirolisis son el producto poliénico deseado, haluro de hidrógeno y un alcohol.

FONDO DE LA INVENCION

En la solicitud Serie nº 458.432 suscrita por D.W. Hall y otros depositada el 24 de Mayo de 1965, ahora Patente U.S. nº 3.360.583, se describe un proceso para la preparación de compuestos poliénicos incluyendo la fase de pirolización o desdoblamiento de un producto de adición (aducto) olefínico haloéter, para formar un compuesto poliénico. En síntesis este método comprende la reacción de un haluro de hidrógeno, un alcohol y un aldehído para formar un haloéter. Este haloéter reacciona después con un compuesto olefínico para producir un aducto. Este aducto es sometido a pirolisis para producir un haluro de hidrógeno, un alcohol y un polieno.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

En suma, la presente invención contempla la realización de la pirolisis del aducto haloéter-olefínico, en la fase de vapor, en presencia de un tamiz molecular. Los solicitantes han encontrado que la conducción del paso de pirolisis en esta forma incrementa los rendimientos y favorece la recuperación del producto polieno deseado y del haluro de hidrógeno y el alcohol, productos de reacción, que pueden ser recirculares para utilizarlos en la formación del haloéter.



DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Puede consultarse la Patente U.S. nº 3.360.583 para los detalles del proceso general de preparación de polienos.

5. El paso inicial del proceso comprende, como método preferido, la reacción entre un haluro de hidrógeno, un alcohol y un aldehído para formar un haloéter. Las condiciones de la reacción en este paso no son demasiado críticas. Por lo general, la reacción puede ser llevada a
10. cabo a temperaturas comprendidas entre -20°C y $+35^{\circ}\text{C}$, aproximadamente. Aún cuando no es necesario, se prefiere emplear un exceso de cloruro de hidrógeno para asegurar una reacción completa.

15. Otros métodos para la producción de haloéteres son conocidos. Véase, por ejemplo, el artículo de L. Summers en "Chem. Rev., Vol. 55, p 301 (1955).

20. El haloéter resultante es reaccionado subsiguientemente con una olefina reactiva para formar un aducto. Generalmente, esta reacción es llevada a cabo en la fase líquido. Las condiciones de reacción no son excesivamente críticas, no obstante, como la reacción progresa muy bien con temperaturas comprendidas entre -30° y 70°C , se prefieren temperaturas desde unos 5° a unos 35°C . La olefina gaseosa puede ser introducida a través del haloéter
25. líquido. Disolventes adecuados son los cloroalcanos, por ejemplo, el tetracloruro de carbono y el dicloroetano, así como éteres de alcano, tales como el éter dietilo, etc.

30. La reacción entre el haloéter y la olefina es realizada en presencia de un catalizador, preferentemen-



5. te, del tipo de Friedel-Grafts. Los catalizadores Friedel-Grafts preferidos son los haluros metálicos, tal como el cloruro de cinc, tetracloruro de titanio, cloruro de aluminio, tetracloruro de circonio, cloruro férrico y cloruro mercúrico. No obstante, debe quedar entendido que pueden usarse otros haluros metálicos y cualquier catalizador Friedel-Grafts resulta apropiado para esta reacción.

10. Para una más detallada descripción de la reacción formadora del aducto, puede consultarse "Angewandte Chemie", de H. Gross, edición internacional inglesa, Vol 6, nº 4, p. 335, Abril 1967.

15. El aducto haloéter es subsiguientemente desdoblado para formar el polieno deseado. Según se ha indicado antes, el paso de desdoblamiento o pirólisis es realizado en la fase vapor y en presencia de un tamiz molecular.

20. Las ceolitas cristalinas adecuadas (catalizadores de tamiz molecular) son aquellas cuya estructura y composición las hace particularmente impenetrables al haluro de hidrógeno acuoso. Los catalizadores que no posean estas características, aunque sean capaces de promover la formación de polieno, no resultan económicamente prácticos. Se ha demostrado que los catalizadores tipo "Y" son sustancialmente mejores a este respecto y deben ser preferidos a los del tipo "X". Para una descripción más detallada de los catalizadores de tamiz molecular, véase "Oil and Gas Journal" del 17 de Mayo de 1965, páginas 91-95.

30. Aun cuando no es necesario, resulta a veces conveniente impregnar el catalizador con diversos activadores. Resultan activadores adecuados el $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $LiCl$,



24

LiBr, HCl, LiF y otros similares. Alternativamente, los catalizadores pueden ser diluidos con una carga inerte, por ejemplo, carborundun. El catalizador y su carga pueden ser dispuestos en columna, y los reaccionantes pasan concurrentemente, o en sentido contrario, a través del catalizador.

La reacción en la fase vapor puede ser efectuada en cualquier forma conveniente. El aducto olefina-haloéter puede ser mezclado con una cantidad apropiada (por ejemplo, de 0,1 a 10 mols de diluyente/mol de aducto) de un diluyente, por ejemplo, vapor N_2 , H_2 , alcanos C_{1-8} , etc; vaporizado en una zona precalentada para hacer pasar luego el vapor sobre el catalizador para efectuar el desdoblamiento. Alternativamente, los materiales alimenta-

Los expertos en la técnica comprenderán que cualquiera de los métodos para reacciones tipo de fase vapor, puede ser utilizado para conseguir el desdoblamiento del aducto olefina-haloéter. Los expertos en la técnica comprenderán también que cualquier aparato adecuado, generalmente aceptado para operaciones en fase vapor, puede ser igualmente utilizado.

El vapor es especialmente preferido como diluyente para reducir al mínimo la indeseable formación de haluro alquilo. La cantidad de vapor empleada como diluyente, no es crítica. La relación entre el vapor y el aducto alimentado puede variar entre 0,1 y 100 partes en peso de agua por cada parte de material aducto alimentado y, con preferencia, de 0,5 a 3,0. La relación entre el haluro alquilo y el alcohol formados puede ser regulada,



dentro de ciertos límites, a cualquier valor especificado, variando la cantidad de vapor diluyente empleado.

La relación entre el material aducto alimentado y el catalizador no es muy crítica. En unidades de velo-

5. cidad de espacio para obtención de pesos por hora, los valores operables van de 0,1 a 100, con preferencia, de 0,5 a 5. Resultará evidente a los expertos en la técnica, que la velocidad de espacio a emplear dependerá de la naturaleza del aducto habéter olefínico empleado, catalizador, temperatura, etc.
- 10.

- Las presiones y temperaturas empleadas en el paso de pirólisis no son críticas. Evidentemente, deben emplearse unas condiciones de operación que aseguren la operación en fase vapor. Las condiciones particulares requeridas en un caso específico dependerán del material alimentado, velocidad de espacio, etc. Generalmente, podrán emplearse presiones variables entre 0,1 y 10 atmósferas, con preferencia, de 0,5 a 3,0 atmósferas, aproximadamente. Generalmente, la presión atmosférica normal da excelentes resultados. La temperatura de desdoblamiento dependerá, evidentemente, de las variables antes citadas. Por lo general, el proceso podrá ser efectuado entre unos 75 y unos 500°C., con preferencia, entre 150°C y 350°C. Haciendo uso de los catalizadores preferidos antes citados, las temperaturas más satisfactorias para la operación, quedan comprendidas entre 200°C y 350°C.
- 15.
- 20.
- 25.

- El producto poliénico el haluro de hidrógeno y el alcohol pueden ser recuperados mediante cualquiera de los métodos apropiados a estos fines. Los expertos en la técnica apreciarán que cualquier método adecuado pa-
- 30.



- ra la recuperación de productos en operaciones del tipo de fase vapor, puede ser empleado. Adecuadamente, los vapores del producto, incluyendo el vapor inyectado, pueden ser tratados en lavadores de agua, y el haluro de hidrógeno y el alcohol son recuperados del agua de lavado.
5. Los materiales orgánicos no volátiles, tal como el exceso de olefina haloéter del aducto alimentado, pueden ser condensados durante la operación de lavado y retirados como fase líquida separada para ser recirculados. Los
10. componentes volátiles, tal como el producto poliénico de seado y las pequeñas cantidades de alquilo haluros formados por la reacción de algunas partes de haluro de hidrógeno y alcohol pueden ser condensados en el agua de lavado, o también arrastrados mediante un gas inerte, nitrógeno o vapor, etc., y condensados, en un receptor dispuesto al efecto.
- 15.

- El paso de desdoblamiento de la presente invención es aplicable a la prólisis de cualquier aducto olefina haloéter para la formación del polieno correspondiente, haluro de hidrógeno y alcohol. Generalmente, puede
20. emplearse cualquiera de los aductos olefina-haloéter descritos en la Patente U.S. 3.360.583. Generalmente, cualquier haloéter alfa puede ser empleado para formar la aducción. No obstante, son preferidos los éteres bajos de un
25. alcano mono-halo alfa, ya sean simétricos o asimétricos. Con preferencia, estos haloéteres son sustituidos en la posición alfa con cloro, bromo o yodo y son cualquiera de los éteres de metilo, etilo o propilo. Entre los haloéteres alfa simétricos apropiados, se incluyen éter bis
30. (clorometilo), éter bis (alfa-bromoetilo), éter bis (alfa-



- isopropilo), etc. Entre los éteres asimétricos se incluyen el éter alfa, beta, dicloro-dietilo, éter diclorometilo metilo, éter clorometil dodecilo, éter clorometilo p-clorofenilo, éter alfa-bromoetilo etilo, éter
5. alfa-yodometilo propilo, éter clorometilo metilo, éter clorometilo fenilo, etc. Los éteres cíclicos tales como el 2,5-diclorotetrahidrofurano, alfa-fenil-alfa-clorometilo pirocatecol y el 2,3-diclorotetrahidropirano, etc. pueden ser también empleados. Es también adecuado
10. como reaccionante el carbonato de monocloro-etileno. Puede consultarse el artículo de Gross antes citado como referencia para otros éteres adecuados.

- Las olefinas adecuadas para formar el aducto son cualquiera de las descritas en la Patente U.S. nº
15. 3.360.583. Por lo general, cualquier olefina reactiva que no esté trabada estérica o espacialmente, puede ser empleada. Queda entendido que el término "olefina" incluye no sólo los hidrocarburos alifáticos no saturados, sino también los hidrocarburos alifáticos insaturados
20. sustituidos, hidrocarburos insaturados ciclo-alifáticos, etc. Entre los materiales adecuados se incluyen las olefinas halógeno-sustituidas, con preferencias olefinas mono-halogenadas en las que el átomo halógeno esté contenido en un átomo de carbono olefínico. Además, otros
25. átomos halógenos pueden sustituir a otros átomos de carbono dentro de la molécula. Las olefinas sustituidas con hidrocarburos aromáticos son también adecuadas, así como las sustituidas con alifáticos. Las olefinas adecuadas incluyen el cloruro de atilo, bromuro de atilo,
30. éter -metil-3-butenil metilo, 2-fluoro-propeno, butadie-



5. no, isopreno, 2-cloro-propeno, ciclohexeno, estireno, p-cloroestireno, etileno, 2-butano, propileno, 3-metil-2-buteno, 1-penteno, 2-metil-2-buteno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1, 3-butadieno, 2,3-dimetil-2-buteno, 1,3-ciclohexadieno, 2,4-hexadieno, 1-octeno, ciclohexoetileno, alilbenceno, etc. Con preferencia, las olefinas contendrán de 2 a 9 átomos de carbono.

10. Según se ha dicho antes, efectuando el paso de prólisis en presencia de vapor inyectado, en la fase vapor, las cantidades indeseables de impurezas haluro alquilo resulta grandemente reducida. Esta significativa reducción en la cantidad de haluro alquilo producido favorece la recuperación del haluro de hidrógeno y alcohol que puede ser recirculado en el proceso para la formación del material halo-éter, aumentando así el rendimiento general del proceso. Además, con la conducción de la prólisis en presencia de vapor inyectado, en la fase vapor, las cantidades de otras impurezas, tales como residuos alquitranados, quedan grandemente reducidas. Uno de los

15. componentes principales de estos alquitranes es el polímero subproducto formado por la polimerización del producto poliénico. Llevando a efecto la reacción en la fase vapor, y empleando vapor inyectado como diluyente, esta reacción polimerizadora resulta muy reducida, aumentando así la cantidad de producto deseado recuperable y eliminando las cantidades apreciables de residuos alquitranados. Como resultado, se consiguen mayores cantidades del producto deseado.

20.

25.

30. Los expertos en la técnica apreciarán también que las operaciones en la fase vapor son de más fácil



reaccionantes y la separación de las fases acuosa y orgánica formadas durante la preparación del éter clorometil metilo. A este reactor se añadió paraformaldehído (Matheson, mínimo reivindicado en OCH_2 : 95%; determinado por análisis 96%; 55,9 g; 2,14 mols), y metanol (Merck, reactivo, 67,3 g; 2,12 mols). La mezcla fue agitada vigorosamente y enfriada a 10°C , mientras se introducía HCl gaseoso. Después de una hora, aproximadamente, el caudalímetro intercalado en el tubo de salida indicó que la absorción de HCl había cesado.

Se dejó que la mezcla se calentara a la temperatura ambiente y se interrumpió la agitación para que las dos fases se separaran. La fase acuosa inferior, saturada con HCl y conteniendo algo de metanol, formaldehído, y una pequeñísima cantidad de metilal, fue vaciada en un frasco tarado que contenía una cantidad pesada de agua destilada. El peso de esta fase inferior fue 86,4 g; resultó contener 4,39 g de formaldehído (en esta cifra se incluye el formaldehído de todas las fuentes presentes en la solución, como, por ejemplo, el metilal). La fase orgánica contenía éter clorometil metilo (CME).

Como catalizador se añadió 1,0 g de tetracloruro de circonio a la fase CME y se mezclaron chorros de butileno de refinería que contenían del 5 al 25%, aproximadamente, de isobutileno. Este hidrocarburo alimentado se utilizó en cantidad tal que el isobutileno contenido en el mismo fuera igual o mayor que el CME cargado (sobre base molar). La reacción fue conducida a unos 25°C . Después de un período de reacción de dura-



5. ción suficiente para transformar todo el CME presente, el producto crudo fue transferido desde el reactor a una torre de destilación en la que fue eliminado el exceso de hidruro por evaporación rápida. Los fondos de la destilación rápida fueron lavados para separar el catalizador.

10. El producto crudo así obtenido contenía del 0 al 15% de hidrocarburos C_4 residuales, del 0 al 8% de *ter*butilcloruro subproducto, del 0 al 3% de éteres intermedios insaturados derivados de la adición del producto de reacción, del 40 al 75% de CMBME, del 0 al 5% de éter 3-cloro-2-metil-butil metilo, del 0 al 1% de éter 3-cloropentil metilo, del 0 al 3% de una mezcla de di- y tri-isobutileno, y del 0 al 20% de subproductos pesados, compuestos principalmente por éteres clorados como el 1,5-dimetoxi-3-metil-3-cloropentano. El vapor crudo producido se llevó a una columna cargada con catalizador de tamiz molecular tipo Y "Linde SK 400" y se le hizo pasar a través del catalizador a una velocidad de espacio de 1. La temperatura de reacción se mantuvo dentro del rango de 275-300°C., a la presión atmosférica.

15. El gas de salida de la reacción de pirólisis contenía las cantidades antes citadas de hidrocarburos C_4 residuales enriquecidos con el isobutileno derivado de la pirólisis del *t*-butilcloruro. Además del producto deseado, isopreno, el vapor contenía HCl desdoblado de todos los componentes clorados antes mencionados. El vapor contenía también metanol desdoblado de todos los compuestos alimentados que poseyeran al menos un grupo metoxilo.

20. Presente también en el vapor de salida había agua (vapor) y metil cloruro derivado de la reacción en-

25.

30.



5. tre el metanol y el HCl en el reactor de pirólisis. Componentes adicionales del vapor efluente eran éteres intermedios insaturados derivados del CMBME, 2-buteno-CME aducto, 1-buteno-CME aducto y subproductos éteres densos clorados. Se encontraba presente también 2-vinil-1-3-butadieno derivado del 1,5-dimetoxil-3-metil-3-coloropentano.

10. El vapor crudo producido fue pasado a un tanque de lavado con agua. El metanol, HCl y el vapor de agua fueron absorbidos por la capa de agua en el lavado. De este agua se recuperaron el alcohol y el HCl para su recirculación en el paso de preparación del CME. Los hidrocarburos residuales C_4 y el metil cloruro pasaron a través del agua de lavado y fueron separados en una columna fraccionadora. Los hidrocarburos enriquecidos con isobutileno pueden ser pasados al reactor en la adición del CME.

15. La pequeña cantidad de metil cloruro formado puede ser aislada y recirculada para su conversión en metanol y HCl para ser recirculados en la preparación del CME, o puede ser vendida.

20. Los demás componentes del efluente del reactor de pirólisis se condensan en el agua de lavado y forman una fase orgánica. La fase orgánica líquida es retirada continuamente del lavador y sometida a fraccionamiento para obtener isopreno en grado de polimerización y pequeñas cantidades de 2-vinil-1-3-butadieno. Todos los restantes componentes son recirculados y combinados con el producto crudo procedente del paso de formación del aducto, con anterioridad a la entrada del material en la sección precalentadora para vaporización y paso a través

25.

30.



del paso de pirólisis.

Los ejemplos siguientes son ilustrativos de los ventajosos resultados conseguidos con la presente invención. En todos los casos el proceso descrito es idéntico al del Ejemplo 1, con excepción de las anotaciones que figuran en la Tabla 1.

Table 1 (faintly visible, mostly illegible)

TABLA I

ISOPRENO POR PIROLISIS DEL CMBME SOBRE CATALIZADORES DE TAMIZ MOLECULAR

Ejem- plo.	Tipo de cataliza- dor (x)	Veloci- dad de (a) espacio	Tempera- tura (b) (°C)	Resto del (%) material	Rendimiento (Mol %)				Metil cloruro	HCl	(% en peso) Aceites pesados: rendimiento
					Iso- preno	Interme.	Metanol	Eteres insatu- rados			
2	SK-400	0,81	200	96,8	83,5	----c	21,2	72,4	----c	3,6	
3	SK-400	0,77	250	96,6	82,7	<1,0	14,1	71,6	17,6	3,6	
4	SK-400	0,90	250	96,6	82,0	----c	6,2	83,5	----c	4,4	
5	SK-400	1,13	250	97,9	85,1	----c	15,9	73,7	----c	3,2	
6	SK-400	0,87	300	96,1	76,6	5,6	25,2	52,8	40,7	4,1	
7	SK-400	0,88	300	94,5	78,3	----c	2,9	64,0	----c	4,9	
8	AW-300	0,67	250	95,2	64,5	Trazas	56,8	34,0	55,4	13,5	
9	AW-300	0,65	300	98,3	71,8	Trazas	66,9	31,0	59,0	7,9	
10	AW-300	0,62	350	97,8	65,8	Trazas	32,3	50,6	37,1	6,8	

(a) Peso de catalizador alimentado por peso de catalizer y hora.

(b) Se empleó en todos los ejemplos CMBME recién destilado. La conversión del CMBME se ha supuesto próxima al 100%; esto fue juzgado mediante análisis espectral del aceite pesado.

(c) No determinado.

(x) Todos los catalizadores son del tipo Y, fabricados por la "Linde Division of Union Carbide Corporation."

376368

24 MAY



- 16 376368



Según se evidencia por los resultados mostrados en la Tabla II, más abajo, particularmente en la columna encabezada "MeOH/MeCl", el empleo de vapor de agua inyectado como diluyente, en la fase vapor, produce unos resultados altamente ventajosos. Así pues, la relación entre alcohol metílico y el indeseable cloruro de metilo es significativamente mayor en el Ejemplo 13, que fue conducido en presencia de vapor como diluyente que en los Ejemplos 11 y 12, en los que no se utilizó vapor. Además, las cantidades de HCl producido en los Ejemplos 13 y 14 son sustancialmente mayores que las de los otros ejemplos. Por otra parte, el rendimiento en aceite pesado o materiales alquitranosos es notablemente inferior en los Ejemplos 13 y 14 al obtenido en los Ejemplos 11 y 12.

Cuando se utiliza vapor como diluyente, una parte del aducto es hidrolizada convirtiéndose en alcoholes insaturados más altos que, finalmente, son convertidos en el producto poliénico deseado. Sin embargo, la presencia de estos alcoholes en la fase acuosa dificulta, frecuentemente, la determinación precisa de la cantidad de alcohol metílico presente.

Como resultado de estas ventajas, son recuperables mayores cantidades de alcohol y haluro de hidrógeno en el sistema, cantidades que pueden ser recirculadas en el paso inicial de reacción, contribuyendo así a mejorar el rendimiento general del proceso. Además, y debido a la producción de menor cantidad de impurezas, se consigue un mayor rendimiento en el producto poliénico.

TABLA II

ISOPRENO POR PIROLISIS DEL CMBME SOBRE CATALIZADORES DE TAMIZ MOLECULAR
 MOSTRANDO LA VENTAJA DEL EMPLEO DE VAPOR^a

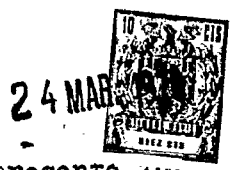
Ejem- plo	Tipo de catali- zador	Veloci- dad de espacio	Tempera- tura (°C)	Resto del ma- terial%	Iso- pre- no	Rendimiento % Mol				Aceite pesado rendi- miento (% peso)	MeOH/ MeCl	
						Eteres inter- medios insatu- rados	Isopreno + eteres interme- dios in- saturados	HCL	MeOH			MeCl
11	SK-400	0,87	300	96,1	76,6	5,6	82,2	40,7	25,2	52,8	4,1	0,477
12	"	0,77	250	96,6	82,7	1	83,7	17,6	14,1	71,6	3,6	0,197
13	"	0,99 (agua: 0,98)	300	97,2	66,1	16,3	82,4	66,0	42,6	25,2	2,5	1,690
14	"	0,80 (agua: 0,81)	350	98,0	85,0	Trazas	85,0	66,0	44,0	23,1	2,0	0,57

^a "Linde SK-400" tipo "Y". Tamaño de los gránulos: malla 4-8.

(b) Peso del CMBME (o agua) alimentado por peso de catalizador por hora.



24 MAR 1957
 76368



Otra vez se pone en relieve que la presente invención representa una mejora sobre la descrita en la Patente U.S. nº 3.360.583. El proceso de la presente invención no queda limitado a los ejemplos expuestos, sino a las reivindicaciones anejas, y es aplicable a cualquiera y a todos los procesos descritos en la Patente U.S. antes citada.

La firma solicitante se reserva el derecho de introducir en la presente invención cuantos perfeccionamientos sobre la misma puedan derivarse, mediante la solicitud de los correspondientes Certificados de Adición en la forma señalada por la Ley.

N O T A

La Patente de Invención, que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá reacer sobre: "PROCESO PARA LA PRODUCCION DE POLIENOS", según las características esenciales de las siguientes,

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

1ª.- Proceso para la producción de polienos, cuyo proceso incluye la pirólisis de un aducto olefino-haloéter para formar un compuesto poliolefínico, haluro de hidrógeno y alcohol, caracterizado porque dicha pirólisis se realiza en la fase vapor y en presencia de un tamiz molecular.

2ª.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 1ª, incluyendo el paso de reacción de un haloéter y un compuesto olefínico para producir dicho aducto.

3ª.- Proceso para la producción de polienos, se-

376368

24



gún la reivindicación 1ª, en el que la velocidad espacial en peso por hora de dicho aducto olefina-haloéter está en el rango de 0,1 a 10, aproximadamente.

5. 4ª.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 1ª, en el que la presión de reacción para la pirólisis está comprendida en el rango de 0,1 a 10 atmósferas, aproximadamente.

10. 5ª.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 1ª, en el que la temperatura de reacción para la pirólisis está comprendida en el rango de 75 a 500°C, aproximadamente.

15. 6ª.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 2ª, en el que dicho haloéter es un éter alquilo bajo de clorometilo y dicha olefina es seleccionada en el grupo de hidrocarburos y olefinas halo-sustituídas que tengan de 2 a 9 átomos de carbono.

20. 7ª.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 6ª, en el que dicho haloéter es éter clorometil metilo y dicha olefina es isobutileno y dicho compuesto poliolefínico es isopreno.

25. 8ª.- Proceso para la producción de polienos, según las anteriores reivindicaciones, cuyo proceso incluye la formación de un haloéter, la reacción de dicho haloéter con un compuesto olefínico para formar un haloéter aducto de dicho compuesto olefínico y el desdoblamiento de dicho aducto en haluro de hidrógeno y un alcohol para formar un compuesto poliolefínico, caracterizado porque dicho paso de desdoblamiento se realiza en la fase vapor y en presencia de un catalizador de tamiz molecular.

30. 9ª.- Proceso para la producción de polienos, se-



gún la reivindicación 8ª, en el que dicho haloéter se forma por la reacción entre un haluro de hidrógeno, un alcohol y un aldehído.

5. 10ª.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 9ª, incluyendo los pasos de separación de dicho haluro de hidrógeno y dicho alcohol de dicho compuesto poliolefínico, la reacción de dicho haluro de hidrógeno y dicho alcohol con una cantidad adicional de aldehído para formar al menos una parte de dicho haloéter o material de partida.

10. 11ª.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 10ª, en el que dicho haluro de hidrógeno es cloruro de hidrógeno, dicho alcohol es metanol, dicho aldehído es formaldehído, dicho haloéter es éter clorometil metilo, dicha olefina es isobutileno y dicho compuesto poliolefínico es isopreno.

15. 20. 12ª.- Proceso para la producción de polienos, según las reivindicaciones anteriores, cuyo proceso incluye la pirólisis de un aducto olefina-haloéter para formar un compuesto poliolefínico, haluro de hidrógeno y alcohol, caracterizado porque dicha pirólisis se realiza en la fase vapor y en presencia de vapor de agua inyectado.

25. 13ª.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 12ª, incluyendo el paso de reacción de un haloéter con un compuesto olefínico para producir dicho aducto.

30. 14ª.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 12ª, en el que dicha pirólisis es realizada en presencia de un catalizador.



- 15^a.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 14^a, en el que dicho catalizador es un catalizador ácido.
5. 16^a.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 14^a, en el que dicho catalizador se elige en el grupo formado por ceolitas cristalinas y tamices moleculares.
10. 17^a.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 12^a, en el que la velocidad espacial en peso horario de dicho aducto olefina-haloéter está comprendida entre 0,1 y 10, aproximadamente.
15. 18^a.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 12^a, en el que la relación en peso entre el vapor inyectado y el aducto olefina-haloéter está comprendida entre 0,1 y 100, aproximadamente.
20. 19^a.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 12^a, en el que la presión de reacción en la pirólisis está comprendida entre 0,1 y 10 atmósferas, aproximadamente.
20. 20^a.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 12^a, en el que la temperatura de reacción para la pirólisis está comprendida entre 75 y 500°C, aproximadamente.
25. 21^a.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 13^a, en el que dicho haloéter es un éter alquilo bajo de clorometilo y dicha olefina es seleccionada del grupo formado por hidrocarburos y olefinas halo-sustituidas que tengan de 2 a 9 átomos de carbono.
30. 22^a.- Proceso para la producción de polienos,



según la reivindicación 21ª, en el que dicho haloéter es éter clorometil metilo y dicha olefina es isobutileno y dicho compuesto poliolefínico es isopreno.

5. 23ª.- Proceso para la producción de polienos, según las reivindicaciones anteriores, cuyo proceso incluye la formación de un haloéter, la reacción de dicho haloéter con un compuesto olefínico para formar un aducto haloéter de dicho compuesto olefínico y el desdoblamiento de dicho aducto en haluro de hidrógeno y un alcohol
10. para formar un compuesto poliolefínico, y caracterizado porque dicho paso de desdoblamiento se realiza en la fase vapor y en presencia de vapor de agua inyectado.

15. 24ª.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 23ª, en el que dicho haloéter es formado por la reacción entre haluro de hidrógeno, un alcohol y un aldehído.

20. 25ª.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 24ª, incluyendo los pasos de separación de dicho haluro de hidrógeno y dicho alcohol de dicho compuesto poliolefínico, la reacción de dicho haluro de hidrógeno y dicho alcohol con una cantidad adicional de aldehído para formar al menos una parte de dicho haloéter que constituye el material de partida.

25. 26ª.- Proceso para la producción de polienos, según la reivindicación 25ª, en el que dicho haluro de hidrógeno es cloruro de hidrógeno, dicho alcohol es metanol, dicho aldehído es formaldehído, dicho haloéter es éter clorometil metilo, dicha olefina es isobutileno y dicho compuesto poliolefínico es isopreno.

30. 27ª.- "PROCESO PARA LA PRODUCCION DE POLIE-

376368



NOS".

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de veintitres hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 7 de Febrero de 1970.

MARATHON OIL COMPANY,

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABREDO
P. P.

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to read "M.ª Dolores Jorquera".

Firmado: M.ª Dolores Jorquera