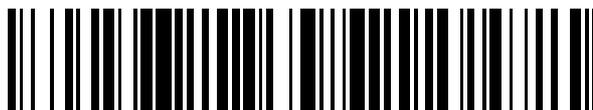


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 866**

51 Int. Cl.:
C07C 6/04 (2006.01)
C07C 11/107 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07848497 .9**
96 Fecha de presentación: **11.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2099732**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR NEOHEXENO.**

30 Prioridad:
14.12.2006 EP 06256359

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.12.2011

73 Titular/es:
**BP OIL INTERNATIONAL LIMITED
CHERTSEY ROAD
SUNBURY-ON-THAMES, MIDDLESEX TW16 7BP,
GB**

72 Inventor/es:
**Basset, Jean-Marie;
Stoffelbach, Francois;
Taoufik, Mostafa y
Thivolle-cazat, Jean**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 370 866 T3

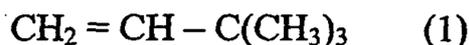
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para fabricar neohexeno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar neohexeno. El neohexeno, también llamado 3,3-dimetil-1-buteno, pertenece a la familia de las α -olefinas (o alfa-olefinas) ramificadas, es decir olefinas que tienen un doble enlace olefínico situado en el primer átomo de carbono y que poseen una o más ramificaciones de hidrocarburo. De acuerdo con la definición del prefijo "neo", el neohexeno posee una ramificación terminal particular correspondiente al radical $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

El neohexeno se ajusta a la fórmula general (1):



10 Se sabe que el neohexeno posee un índice de octano muy alto, por ejemplo un RON (índice de octano de investigación) de 111,7, un MON (índice de octano del motor) de 93,3 (de acuerdo con Internal Combustion Engines and Air Pollution, 1973, de E. F. Obert) y una presión de vapor relativamente baja de 48 kPa a 20°C. Por esta razón, el neohexeno es un producto atractivo en la industria petrolífera, y puede usarse en particular como un aditivo en gasolinas para los vehículos a motor. Además, el neohexeno puede usarse como un importante producto intermedio
15 en la síntesis de un perfume basado en almizcle sintético, en particular bajo la denominación "Terbinafine"®. Por lo tanto, sería muy deseable desarrollar un procedimiento para fabricar neohexeno que fuera simple, directo y económico.

La Patente Americana US 7.041.861 B2 divulga procedimientos para la metátesis de olefinas y en particular un
20 procedimiento para fabricar neohexeno que comprende dos etapas. En primer lugar, una primera etapa comprende la metátesis de isobuteno consigo mismo, a fin de producir una mezcla de etileno, 2,3-dimetil-2-buteno (o tetrametiletileno), oligómeros C_8 de isobuteno, en particular diisobuteno (o 2-metil-4,4-dimetil-2-penteno), y oligómeros C_{12} pesados de isobuteno. Después de haber separado los componentes de dicha mezcla y más particularmente haber retirado los oligómeros pesados, se realiza una segunda etapa de metátesis entre el diisobuteno y el etileno, a fin de producir neohexeno. Se indica más generalmente que en los procedimientos para la
25 metátesis de olefinas, es posible usar catalizadores de metátesis elegidos de óxidos soportados de cobalto, molibdeno o renio o mezclas de óxidos soportados de cobalto y molibdeno, con un soporte bien de sílice o bien de alúmina. Se indica más particularmente que en la primera etapa de la fabricación de neohexeno, según se ilustra en la Figura 5, se usa un catalizador basado en una resina catiónica ácida. Parece que el procedimiento para fabricar neohexeno es complejo, ya que comprende dos etapas de reacción distintas y una retirada intermedia de oligómeros
30 pesados.

La Solicitud de Patente Internacional WO 98/02244 divulga un procedimiento para la metátesis de alcanos en presencia de un catalizador metálico que comprende un hidruro metálico injertado y dispersado sobre un óxido sólido, tal como un hidruro de tántalo o de volframio injertado sobre una sílice. Sin embargo, dicho procedimiento se refiere a la fabricación de alcanos y no de olefinas, y aún menos de α -olefinas ramificadas tales como neohexeno.

35 La Solicitud de Patente Internacional WO 2004/089541 divulga un catalizador de metátesis de alcanos soportado que comprende un hidruro de volframio y un soporte basado en óxido de aluminio. Se muestra que dicho catalizador puede usarse en reacciones para la metátesis de hidrocarburos y puede exhibir en dichas condiciones una selectividad muy alta en la producción de hidrocarburos normales (es decir hidrocarburos no ramificados). Además, nunca se ha previsto ni sugerido un uso de dicho catalizador para fabricar una olefina, y aún menos una α -olefina
40 ramificada, en particular neohexeno.

La Patente Americana US 6.878.660 B2 divulga un catalizador que contiene un compuesto de renio activo que tiene al menos un grupo carbeno, fijado a un soporte sólido. El catalizador puede usarse en reacciones de metátesis de olefinas, en particular en reacciones de autometátesis, en las que una olefina se convierte en dos olefinas de diferente masa molar, por ejemplo el propileno se convierte en etileno y 2-buteno. También puede usarse en reacciones de cometátesis (o metátesis cruzada), en las que dos olefinas diferentes se convierten en otras dos olefinas, por ejemplo propileno y 1-buteno se convierten en etileno y 2-penteno. Se muestran ejemplos del uso del catalizador de renio soportado sobre sílice en diversas reacciones de metátesis: una metátesis de 3-hepteno convertido en 3-hexeno y 4-octeno, una metátesis de propileno convertido en 2-buteno y etileno, y una cometátesis de propileno e isobuteno en la que se ha observado una conversión en etileno, 2-metil-2-buteno y 2-buteno. La
45 fabricación mediante este procedimiento de una α -olefina no se ha previsto ni sugerido, y aún menos una α -olefina ramificada, en particular neohexeno.

La Solicitud de Patente Internacional WO 2006/01325-1 divulga un procedimiento para convertir etileno en propileno, en el que el etileno se hace reaccionar con un compuesto metálico soportado que contiene un hidruro de volframio

inertado sobre un soporte basado en óxido de aluminio. De acuerdo con la solicitud de patente, se supone que la reacción implica al menos en parte una primera etapa de dimerización del etileno en buteno, y a continuación una reacción entre el etileno y el buteno que conduce a propileno. Dicho procedimiento está muy lejos de prever la fabricación de una α -olefina ramificada, en particular neohexeno.

5 La Solicitud de Patente Internacional WO 2006/013263 divulga un procedimiento para la metátesis de compuestos que contienen un doble enlace olefínico, en particular de olefinas, en presencia de un catalizador basado en hidruro de wolframio y soportado sobre un óxido de aluminio. Las olefinas usadas en el procedimiento se describen de un modo muy general, a saber olefinas que tienen una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que contiene un
10 doble enlace olefínico del tipo $Csp^2=Csp^2$ (estructura olefínica) y con la fórmula $R_1R_2C=CR_3R_4$, en la que los sustituyentes R_i ($i = 1$ a 4) son idénticos o diferentes y pueden ser del tipo: hidrógeno, metilo, etilo, propilo o isopropilo, butilo, sec-butilo o isobutilo, pentilo, sec-pentilo, isopentilo o neopentilo. En particular, se muestran diversos ejemplos de metátesis: una metátesis de propileno convertido en etileno y butenos, y una cometátesis de etileno y 2-buteno convertido en propileno. El uso de dicho catalizador en una reacción para la metátesis de isobuteno no se prevé ni se sugiere, y aún menos con el objetivo de fabricar una α -olefina ramificada, en particular
15 con una ramificación del tipo "neo", tal como neohexeno.

Se encontró de un modo inesperado que, contrariamente a la enseñanza de la Patente Americana US 7.041.861 B2, ahora es posible convertir isobuteno directamente en neohexeno mediante un procedimiento simple que comprende más particularmente una sola etapa (de reacción). También se encontró de un modo sorprendente que, contrariamente a la enseñanza de la Patente Americana US 6.878.660 B2 y la Solicitud de Patente Internacional WO
20 2006/013263, ahora es posible convertir una olefina tal como isobuteno en una α -olefina, más particularmente una α -olefina ramificada, en particular con una ramificación del tipo "neo", tal como neohexeno. Así, por primera vez, debido a una reacción catalítica del isobuteno realizada en presencia de un catalizador de wolframio específico soportado sobre un sólido basado en óxido de aluminio, es posible fabricar directamente, en particular en una sola etapa (de reacción), y con una alta selectividad, una α -olefina ramificada tal como neohexeno.

25 La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar neohexeno, caracterizado porque se pone en contacto isobuteno con un catalizador metálico soportado que comprende un compuesto de wolframio elegido de hidruros de wolframio, compuestos de wolframio organometálicos e hidruros de wolframio organometálicos, y un soporte que comprende un óxido de aluminio, a fin de formar una mezcla de reacción que comprende neohexeno, y porque el neohexeno preferiblemente se separa y se aísla de la mezcla de reacción.

30 En el procedimiento, se prefiere usar el isobuteno solo o sustancialmente solo, es decir el isobuteno opcionalmente mezclado con otro hidrocarburo o hidrocarburos, en particular otra olefina u olefinas, de modo que el isobuteno represente en dicha mezcla más de 80%, preferiblemente más de 90%, en particular más de 95% en moles de las olefinas totales.

35 De un modo muy ventajoso, el procedimiento puede llevarse a cabo en una sola etapa (de reacción) que comprende en particular la puesta en contacto del isobuteno con el catalizador, a fin de formar una mezcla de reacción que comprende neohexeno, y preferiblemente separar y aislar el neohexeno de dicha mezcla.

Se observa que de acuerdo con el procedimiento de la invención, la puesta en contacto del isobuteno con el catalizador conduce directamente a la formación de una mezcla de reacción que comprende neohexeno y generalmente otros compuestos, tales como 2,3-dimetil-2-buteno (o tetrametiletileno), 2,3-dimetil-1-buteno y etileno, y opcionalmente diisobuteno (o 2-metil-4,4-dimetil-2-penteno) e isobuteno sin reaccionar. La proporción molar de neohexeno en la mezcla de reacción así obtenida es generalmente al menos 5%, preferiblemente al menos 15%, y a menudo puede variar de 5 a 35% y a veces hasta aproximadamente 50%. Además, la mezcla de reacción puede comprender 2,3-dimetil-1-buteno de 30 a 40%, 2,3-dimetil-2-buteno de 7 a 10%, etileno de 10 a 30% y diisobuteno de 5 a 10% (porcentajes expresados en moles). Se encuentra que la mezcla de reacción generalmente no comprende oligómeros pesados de isobuteno, en particular C_{12} o más, o al menos en concentraciones tan bajas que no pueden detectarse. Esto representa una ventaja obvia del procedimiento, ya que así es posible evitar una etapa específica de separación de dichos oligómeros.
45

El neohexeno puede producirse con una selectividad molar relativamente alta, en particular igual a o mayor que 5%, preferiblemente igual a o mayor que 15% o incluso superior a 20%. Por selectividad molar en neohexeno (expresada en %) se entiende generalmente la relación (multiplicada por 100) del número de moles de neohexeno producidos al número total de moles de todos los hidrocarburos producidos, relación que puede escribirse de acuerdo con la siguiente ecuación (2):
50

$$\text{Selectividad molar}_{(\text{neohexeno})} = 100 \times \frac{\text{número de moles de neohexeno producido}}{\text{número de moles total de todos los hidrocarburos producidos}} \quad (2)$$

55 De la misma manera y de un modo más general, también puede definirse que una selectividad molar en una olefina

(O) (expresada en %) producida durante la puesta en contacto es la relación (multiplicada por 100) del número de moles de dicha olefina (O) producida al número total de moles de todos los hidrocarburos producidos, relación que puede escribirse de acuerdo con la siguiente ecuación (3):

$$5 \quad \text{Selectividad molar}_{(\text{olefina (O)})} = 100 \times \frac{\text{número de moles de olefina (O) producida}}{\text{número de moles total de todos los hidrocarburos producidos}} \quad (3)$$

La puesta en contacto del isobuteno se realiza con un catalizador de wolframio específico soportado sobre un sólido que comprende un óxido de aluminio. Se encontró que, debido precisamente a dicho catalizador, ahora es posible convertir el isobuteno directamente en neohexeno, en particular en una sola etapa (de reacción) y con una selectividad relativamente alta, según se describe anteriormente.

- 10 Preferiblemente, el catalizador puede comprender un soporte que comprende un óxido de aluminio sobre el que se injerta (o fija) el compuesto de wolframio, según se describe anteriormente. Así, un átomo de wolframio del catalizador puede unirse a al menos un átomo de oxígeno del óxido de aluminio, en particular mediante un enlace sencillo wolframio-oxígeno (W - OAl). Además, el átomo de wolframio puede unirse a al menos un átomo de hidrógeno de los hidruros de wolframio o los hidruros de organowolframio, en particular mediante un enlace sencillo wolframio-hidrógeno (W - H), y/o a al menos un átomo de carbono de los compuestos de organowolframio o los hidruros de organowolframio, en particular mediante un enlace wolframio-carbono sencillo, doble o triple.

20 El soporte del catalizador puede ser cualquier soporte sólido que comprenda un óxido de aluminio, y en particular cuando el óxido de aluminio es directamente accesible en la superficie del soporte. El soporte se elige, preferiblemente, de soportes de óxido de aluminio homogéneos que tienen en particular una composición homogénea en toda su estructura. También puede elegirse de soportes de óxido de aluminio heterogéneos, en particular soportes en los que el óxido de aluminio es el componente principal, preferiblemente dispersado en la superficie del soporte. Así, por ejemplo, el óxido de aluminio puede estar dispersado, soportado o injertado sobre un soporte sólido que puede ser él mismo un soporte elegido de óxidos metálicos o refractarios, sulfuros, carburos, nitruros y sales, y de carbono, metales, estructuras mesoporosas abiertas o cerradas MCM21 y MCM22, materiales híbridos orgánicos/inorgánicos y tamices moleculares, en particular elegidos de sílice y óxidos metálicos o refractarios.

25 El soporte puede tener una superficie específica (B.E.T) medida de acuerdo con el patrón ISO 9277 (1995) que se elige en un intervalo de 0,1 a 5000 m²/g, preferiblemente de 1 a 3000 m²/g, particularmente de 1 a 1000 m²/g, siendo la superficie específica mayor cuando la difusión no controla la reacción.

- 30 Más particularmente, el soporte puede elegirse de óxidos de aluminio simples, óxidos de aluminio mixtos y óxidos de aluminio modificados, más particularmente por uno o más elementos de los Grupos 13 a 17, preferiblemente de los Grupos 15 a 17 de la Tabla Periódica de los Elementos. En la presente descripción, se denomina la Tabla Periódica de los Elementos la presentada por la IUPAC en 1991 y publicada, por ejemplo, por CRC Press, Inc., USA en "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 76ª edición (1995-1996), de David R. Lide.

- 35 El soporte puede elegirse preferiblemente de óxidos de aluminio simples. Por óxido de aluminio simple, también denominado alúmina simple, se entiende generalmente un óxido de aluminio sustancialmente libre de cualquier otro óxido, que contiene más particularmente menos de 2% en peso de uno o más de otros óxidos, que generalmente están presentes en forma de impurezas. Si el óxido de aluminio contiene 2% en peso o más de uno o más de otros óxidos, generalmente se acuerda considerar el óxido como un óxido de aluminio mixto, generalmente un óxido de aluminio combinado con al menos otro óxido. Un óxido de aluminio simple puede elegirse en particular de alúminas porosas, alúminas semiporosas, alúminas no porosas y alúminas mesoporosas.

45 Así, el soporte puede ser una alúmina porosa, a menudo denominada "alúmina activada" o "alúmina de transición". La alúmina porosa corresponde generalmente a diversos tipos de óxido de aluminio (Al₂O₃) parcialmente hidroxilado. Generalmente se obtiene mediante un tratamiento de activación que comprende más particularmente un tratamiento térmico (o de deshidratación) de un precursor elegido, por ejemplo, de hidróxidos de aluminio tales como trihidróxidos de aluminio, hidróxidos del óxido de aluminio (o hidratos del óxido de aluminio) e hidróxidos de aluminio gelatinosos (o geles de alúmina). El tratamiento de activación hace posible retirar el agua contenida en el precursor, y también una parte de los grupos hidroxilo, y permitir que permanezcan algunos grupos hidroxilo residuales y una estructura porosa. Eventualmente, la estructura porosa puede evitarse, cuando se usa una alúmina a la llama, y en este caso el pretratamiento también retira los grupos hidroxilo. La superficie de la alúmina porosa comprende generalmente una mezcla compleja de átomos de aluminio y de oxígeno, y también de iones hidroxilo que pueden combinarse de acuerdo con formas cristalinas específicas y presentar sitios ácidos y básicos. Las diferentes formas cristalinas dependen generalmente de la elección del precursor y las condiciones del tratamiento de activación, por ejemplo el uso de una corriente de aire o de otro gas tal como un gas inerte, la presión o la temperatura, que puede elegirse en el intervalo de 100 a 1000°C, preferiblemente de 150 a 1000°C. El soporte puede ser una alúmina porosa elegida más particularmente de una γ-alúmina (gamma-alúmina), una η-alúmina (eta-alúmina), una δ-alúmina (delta-

alúmina), una θ -alúmina (theta-alúmina), una κ -alúmina (kappa-alúmina), una ρ -alúmina (rho-alúmina), una α -alúmina (alfa-alúmina) y una χ -alúmina (ksi- o chi-alúmina). Se prefiere elegir el soporte de una γ -alúmina y una η -alúmina. La alúmina porosa puede tener una superficie específica (B.E.T.) elegida en un intervalo de 100 a 1000 m²/g, preferiblemente de 100 a 5000 m²/g, más particularmente de 200 a 3000 m²/g, en particular de 300 a 1000 m²/g. También puede poseer un volumen específico igual a o menor de 1,5 cm³/g, preferiblemente igual a o menor de 1,2 cm³/g, más particularmente igual a o menor de 1,0 cm³/g.

El soporte también puede ser una alúmina semiporosa. La última se obtiene generalmente mediante un tratamiento de activación según se describe anteriormente, más particularmente a una temperatura que varía de 600 a 1000°C. Generalmente, puede comprender una mezcla de una alúmina porosa, tal como una de las descritas anteriormente, con una alúmina no porosa elegida en particular de una α -alúmina (alúmina alfa) y una γ -alúmina (alúmina gamma), en relaciones en peso entre alúmina porosa y alúmina no porosa que pueden variar de 10/90 a 90/10, en particular de 20/80 a 80/20.

El soporte también puede ser una alúmina no porosa, conocida generalmente bajo el término "alúmina calcinada" o "alúmina a la llama". La alúmina no porosa puede ser una α -alúmina (alfa-alúmina) o una γ -alúmina (gamma-alúmina). La α -alúmina existe en estado natural bajo el nombre "corindón" y puede contener impurezas tales como otros óxidos en el intervalo de menos de 2% en peso, preferiblemente de menos de 1% en peso o menos. También puede sintetizarse, generalmente mediante un tratamiento térmico de oxidación o calcinación de un precursor elegido más particularmente de alquilos de aluminio, sales de aluminio, hidróxidos del óxido de aluminio, trióxidos de aluminio y óxidos de aluminio, en particular a una temperatura de más de 1000°C, preferiblemente igual a o mayor de 1100°C. Las alúminas no porosas pueden tener una superficie específica (B.E.T.) elegida en un intervalo de 0,1 a 300 m²/g, preferiblemente de 0,5 a 300 m²/g, más particularmente de 0,5 a 250 m²/g.

El soporte también puede ser una alúmina mesoporosa que tiene más particularmente una superficie específica (B.E.T.) elegida en un intervalo de 100 a 800 m²/g, y que tiene en particular poros con una anchura elegida en un intervalo de 2 nm a 0,05 μ m.

El soporte puede elegirse de óxidos de aluminio mixtos. Por óxido de aluminio mixto se entiende generalmente un óxido de aluminio combinado con al menos otro óxido en una proporción en peso que puede elegirse en un intervalo de 2 a menos de 80%, preferiblemente de 2 a menos de 50%, en particular de 2 a menos de 40% o incluso de 2 a menos de 30%. El otro óxido u óxidos pueden ser óxidos de los elementos (M) elegidos de los metales de los Grupos 1 a 13 y de elementos del Grupo 14, con la excepción de carbono, de la Tabla Periódica de los Elementos. El elemento (M) se elige en particular de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición, lantánidos y actínidos, preferiblemente elegidos de silicio, boro, galio, germanio, titanio, zirconio, cerio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno y wolframio. Más particularmente, los óxidos de aluminio mixtos pueden elegirse de aluminatos anhidros, espinelas, sílice-alúminas y aluminosilicatos.

El soporte también puede elegirse de óxidos de aluminio modificados, más particularmente por uno o más elementos de los Grupos 13 a 17, preferiblemente de los Grupos 15 a 17, de la Tabla Periódica de los Elementos. Pueden elegirse óxidos de aluminio modificados mediante boro, fósforo, azufre, flúor y/o cloro. El soporte puede elegirse en particular de los superácidos de alúmina, o de óxidos de aluminio borados, boratados, bóricos, fosforados, fosfatados, pirofosfatados, fosfóricos, ortofosfóricos, fosforosos, ortofosforosos, azufrados, sulfatados, sulfurizados, sulfúricos, sulfurosos, clorados, clorurados, fluorados o fluorurados, preferiblemente de óxidos de aluminio clorurados. Los óxidos de aluminio fosfatados bien amorfos o bien cristalinos o también en formas de tamiz molecular también pueden elegirse como soportes de catalizador.

El soporte está generalmente en la forma de partículas que pueden tener cualquier conformación y cualquier tamaño. Las partículas pueden tener un tamaño medio elegida en un intervalo muy amplio de 10 nm a 10 mm, preferiblemente de 20 nm a 5 mm. También pueden tener una conformación esférica, esferoidal, hemisférica, hemisferoidal, cilíndrica o cúbica, o una conformación de anillo, pella, disco o gránulo, o también una conformación de materiales de relleno tales como los usados en reactores de columnas de destilación, según se describe en la Patente Americana US 4.242.530.

El catalizador comprende un compuesto de wolframio elegido de hidruros de wolframio, compuestos de wolframio organometálicos e hidruros de wolframio organometálicos. El wolframio presente en el catalizador puede tener un grado de oxidación de 2 a 6, preferiblemente de 4 a 6.

El compuesto de wolframio puede elegirse en primer lugar de hidruros de wolframio en los que el átomo de wolframio puede estar unido a uno o más átomos de hidrógeno, en particular mediante un enlace sencillo (W - H). El número de átomos de hidrógeno unidos por átomo de wolframio puede elegirse de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 4, más particularmente de 1 a 3. Depende del grado de oxidación del wolframio. Cuando el compuesto de wolframio está fijado o injertado sobre el soporte, también puede depender del número de enlaces existentes entre el wolframio y el soporte, más particularmente entre el átomo de wolframio y uno o más átomos de oxígeno del óxido de aluminio.

El compuesto de wolframio también puede elegirse de compuestos de wolframio organometálicos. Por compuesto de wolframio organometálico se entiende generalmente un compuesto de wolframio organometálico en el que el átomo de wolframio está unido a al menos un átomo de carbono de un radical hidrocarbonado, en particular mediante un enlace sencillo, doble o triple. El número de radicales hidrocarbonados unidos por átomo de wolframio puede ser de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 4, en particular de 1 a 3. Depende del grado de oxidación del wolframio, y opcionalmente del número de enlaces existentes entre el wolframio y el soporte, cuando el compuesto de wolframio está más particularmente fijado o injertado sobre el soporte. El compuesto de wolframio organometálico puede comprender uno o más radicales hidrocarbonados (R), bien idénticos o bien diferentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, que comprenden en particular de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 14 átomos de carbono. El radical hidrocarbonado (R) puede ser monovalente, divalente o trivalente. También pueden elegirse de radicales hidrocarbonados lineales o ramificados, alifáticos, alicíclicos o aromáticos, saturados o insaturados, en particular procedentes de radicales alquilo (monovalente), más particularmente de C₁ a C₁₀, por ejemplo los radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo o alilo, procedentes de radicales alquilideno (divalentes), más particularmente de C₁ a C₁₀, por ejemplo los radicales metilideno, etilideno, n-propilideno, isopropilideno, n-butilideno, isobutilideno, neopentilideno o alilideno, procedentes de radicales alquilidino (trivalentes), más particularmente de C₁ a C₁₀, por ejemplo los radicales etilidino, propilidino, butilidino, neopentilidino o alilidino, procedentes de radicales arilo (monovalentes), más particularmente de C₆ a C₁₂, por ejemplo el radical fenilo, procedentes de radicales aralquilo (monovalentes), más particularmente de C₇ a C₁₄, radicales aralquilideno (divalentes), más particularmente de C₇ a C₁₄, y radicales aralquilidino (trivalentes), más particularmente de C₇ a C₁₄. Los radicales hidrocarbonados también pueden comprender funciones orgánicas, preferiblemente elegidas de cetonas, ésteres y aminas.

El compuesto de wolframio también puede elegirse de hidruros de wolframio organometálicos. Por hidruro de wolframio organometálico se entiende generalmente un hidruro de wolframio en el que el átomo de wolframio ya unido a al menos un átomo de hidrógeno también está unido a al menos un átomo de carbono de un radical hidrocarbonado, más particularmente un radical hidrocarbonado (R) como el descrito anteriormente. El hidruro de wolframio organometálico puede comprender uno o más radicales hidrocarbonados (R), bien idénticos o bien diferentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, que comprenden en particular de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 14 átomos de carbono. Los radicales hidrocarbonados (R) pueden ser monovalentes, divalentes o trivalentes, y pueden elegirse de los descritos anteriormente. El número total de átomos de hidrógeno y de radicales hidrocarbonados unidos por átomo de wolframio puede ser de 2 a 5, preferiblemente de 2 a 4, más particularmente de 2 a 3. Los números respectivos de átomos de hidrógeno y de átomos de carbono unidos por átomo de wolframio pueden ser respectivamente de 1 a 4 y de 4 a 1, preferiblemente de 1 a 3 y de 3 a 1, más particularmente de 1 a 2 y de 2 a 1, con la condición de que se respeten los números totales respectivos de átomos de hidrógeno y carbono unidos por átomo de wolframio que se mencionaron anteriormente. Se prefiere usar un catalizador que tenga un compuesto de wolframio elegido en particular de hidruros de wolframio organometálicos.

El catalizador es un compuesto de wolframio como el descrito anteriormente, que también puede comprender uno o más ligandos, tales como ligandos "auxiliares", que comprenden preferiblemente al menos un átomo de oxígeno y/o al menos un átomo de nitrógeno. Los ligandos pueden ser idénticos o diferentes, y pueden elegirse preferiblemente de ligandos oxo, alcoxo, ariloxo, aralquilo, nitruro, amido y amido. Generalmente, se entiende por ligando oxo, alcoxo, ariloxo, aralquilo, nitruro, imido y amido, respectivamente:

- un radical oxo divalente con la fórmula general: =O,
- un radical alcoxo, ariloxo o aralquilo monovalente con la fórmula general: -OR',
- un radical nitruro trivalente con la fórmula general: ≡N,
- un radical imido divalente con la fórmula general: =NR", y
- 45 - un radical amido monovalente con la fórmula general: -NR¹R² (una descripción de estas fórmulas generales se dará más tarde). La presencia de ligandos oxo, alcoxo, ariloxo, aralquilo, nitruro, imido y/o amido en los compuestos de wolframio pueden influir favorablemente en el comportamiento del catalizador en el procedimiento para fabricar neohexeno.

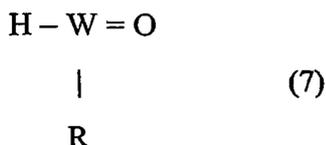
Por compuesto de wolframio que comprende al menos un ligando oxo se entiende generalmente uno de los compuestos de wolframio mencionados anteriormente, en el que el átomo de wolframio ya unido a al menos un átomo de hidrógeno y/o a al menos un radical hidrocarbonado (R) está unido además a al menos un ligando oxo con la fórmula (4):



fórmula en la que O representa un átomo de oxígeno. Así, un hidruro de volframio, un compuesto de volframio organometálico o un hidruro de volframio organometálico tal como los descritos y que comprenden al menos un ligando oxo puede ajustarse a las fórmulas (5), (6) y (7), respectivamente:



5



10 fórmulas en las que W representa un átomo de volframio, O representa un átomo de oxígeno, H representa un átomo de hidrógeno y R representa el radical hidrocarbonado (R) descrito anteriormente, entendiéndose que el átomo de volframio también puede estar unido, preferiblemente, al soporte, más particularmente mediante al menos un enlace sencillo (no mostrado en dichas fórmulas) que une el átomo de volframio a un átomo de oxígeno del óxido de aluminio (W - OAl). Así, puede considerarse que el compuesto de volframio puede ser un hidruro de oxo-volframio de acuerdo con la fórmula (5), un compuesto de hidrocarbilo-oxo-volframio de acuerdo con la fórmula (6) o un hidruro de hidrocarbilo-oxo-volframio de acuerdo con la fórmula (7).

15 El número de ligandos oxo por átomo de volframio puede ser igual a 1, 2 o 3, preferiblemente igual a 1 o 2. Depende del grado de oxidación del volframio, del número de enlaces (W - H) y/o (W - R) existentes, respectivamente, entre el átomo de volframio y el átomo o los átomos de hidrógeno y/o el radical o los radicales hidrocarbonados (R), y opcionalmente del número de enlaces entre el volframio y el soporte. Así, un compuesto de volframio que comprende uno o más ligandos oxo por átomo de volframio puede ser en particular un compuesto de mono-, bis- o tris(oxo)-volframio, preferiblemente un compuesto de mono- o bis(oxo)-volframio.

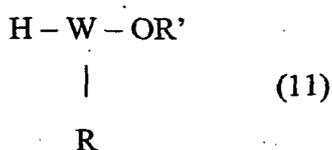
20 Por compuesto de volframio que comprende al menos un ligando alcoxo, ariloxo o aralquilo se entiende generalmente uno de los compuestos de volframio mencionados anteriormente, en los que el átomo de volframio ya unido a al menos un átomo de hidrógeno y/o a al menos un radical hidrocarbonado (R) está unido además a al menos un ligando alcoxo, ariloxo o aralquilo de la fórmula (8):



25 fórmula en la que O representa un átomo de oxígeno y R' representa un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado monovalente seleccionado respectivamente de radicales alquilo, arilo y aralquilo. Más particularmente, el radical hidrocarbonado monovalente (R') puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado, comprendiendo de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 14 átomos de carbono, y elegirse en particular de radicales alquilo, más particularmente de C₁ a C₁₀, radicales aralquilo, más particularmente de C₇ a C₁₄, y radicales arilo, más particularmente de C₆ a C₁₂. Así un hidruro de volframio, un compuesto de volframio organometálico o un hidruro de volframio organometálico tal como los descritos anteriormente y que comprende al menos un ligando alcoxo, ariloxo o aralquilo puede ajustarse a las fórmulas (9), (10) y (11), respectivamente:



30



35

fórmulas en las que W representa un átomo de volframio, O representa un átomo de oxígeno, H representa un

átomo de hidrógeno, R representa el radical hidrocarbonado (R) descrito anteriormente, y R' representa un átomo de hidrógeno o el radical hidrocarbonado monovalente descrito previamente, sabiendo que el átomo de volframio también puede estar unido, preferiblemente, al soporte, más particularmente mediante al menos un enlace sencillo (no mostrado en dichas fórmulas) que liga el átomo de volframio a un átomo de oxígeno del óxido de aluminio (W - OAl). Así, puede considerarse que el compuesto de volframio puede ser un hidruro de alcoxilo/ariloxilo/aralquiloxilo-volframio de acuerdo con la fórmula (9), un compuesto de hidrocarbilo-alcoxilo/ariloxilo/aralquiloxilo-volframio de acuerdo con la fórmula (10) o un hidruro de un hidrocarbilo-alcoxilo/ariloxilo/aralquiloxilo-volframio de acuerdo con la fórmula (11).

El número de ligandos alcoxilo, ariloxilo o aralquiloxilo por átomo de volframio puede variar de 1 a 4, preferiblemente de 1 a 3, y más particularmente es igual a 1 o 2. Depende del grado de oxidación del volframio, del número de enlaces (W - H) y/o (W - R) existentes respectivamente entre el átomo de volframio y el átomo o los átomos de hidrógeno y/o el radical o los radicales hidrocarbonados (R), y opcionalmente del número de enlaces entre el volframio y el soporte. Así, un compuesto de volframio que comprende uno o más ligandos alcoxilo/ariloxilo/aralquiloxilo por átomo de volframio puede ser en particular un compuesto de mono-, bis- o tris(alcoxilo/ariloxilo/aralquiloxilo)-volframio, preferiblemente un compuesto de mono- o bis(alcoxilo/ariloxilo/aralquiloxilo)-volframio.

Por compuesto de volframio que comprende al menos un ligando nitrilo se entiende generalmente uno de los compuestos de volframio mencionados anteriormente, en los que el átomo de volframio ya unido a al menos un átomo de hidrógeno y/o a al menos un radical hidrocarbonado (R) está unido además a al menos un ligando de la fórmula (12):



fórmula en la que N representa un átomo de nitrógeno. Así, un hidruro de volframio, un compuesto de volframio organometálico o un hidruro de volframio organometálico tal como los descritos anteriormente y que comprende al menos un ligando nitrilo puede ajustarse a las fórmulas (13), (14) y (15), respectivamente:



fórmulas en las que W representa un átomo de volframio, N representa un átomo de nitrógeno, H representa un átomo de hidrógeno, y R representa el radical hidrocarbonado (R) descrito anteriormente, sabiendo que el átomo de volframio también puede estar unido, preferiblemente, al soporte, más particularmente mediante al menos un enlace sencillo (no mostrado en dichas fórmulas) que liga el átomo de volframio a un átomo de oxígeno del óxido de aluminio (W - OAl). Así, puede considerarse que el compuesto de volframio puede ser un hidruro de nitrilo-volframio de acuerdo con la fórmula (13), un compuesto de hidrocarbilo-nitrilo-volframio de acuerdo con la fórmula (14) o un hidruro de hidrocarbilo-nitrilo-volframio de acuerdo con la fórmula (15).

El número de ligandos nitrilo por átomo de volframio puede ser igual a 1 o 2, preferiblemente igual a 1. Depende del grado de oxidación del volframio, del número de enlaces (W - H) y/o (W - R) existentes, respectivamente, entre el átomo de volframio y el átomo o los átomos de hidrógeno y/o el radical o los radicales hidrocarbonados (R), y opcionalmente del número de enlaces entre el volframio y el soporte. Así, el compuesto de volframio que comprende uno o dos ligandos nitrilo por átomo de volframio puede ser en particular un compuesto de mono- o bis(nitrilo)-volframio, preferiblemente un compuesto de mono(nitrilo)-volframio.

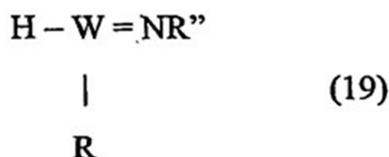
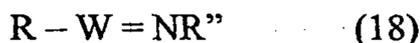
Por compuesto de volframio que comprende al menos un ligando imido se entiende generalmente uno de los compuestos de volframio mencionados anteriormente, en el que el átomo de volframio ya unido a al menos un átomo de hidrógeno y/o a al menos un radical hidrocarbonado (R) está unido además a al menos un ligando imido de la fórmula (16):



5 fórmula en la que N representa un átomo de nitrógeno y R'' representa un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado monovalente. El radical hidrocarbonado monovalente (R'') puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado, comprendiendo de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 14 átomos de carbono, y elegirse en particular de radicales alquilo, más particularmente de C₁ a C₁₀, radicales aralquilo, más particularmente de C₇ a C₁₄, y radicales arilo, más particularmente de C₆ a C₁₂. Así, un hidruro de volframio, un compuesto de volframio organometálico o un hidruro de volframio organometálico tal como los descritos anteriormente y que comprende al menos un ligando imido puede ajustarse a las fórmulas (17), (18) y (19), respectivamente:



10



15

fórmulas en las que W representa un átomo de volframio, N representa un átomo de nitrógeno, H representa un átomo de hidrógeno, R representa el radical hidrocarbonado (R) descrito anteriormente y R'' representa un átomo de hidrógeno o el radical hidrocarbonado monovalente descrito anteriormente, sabiendo que el átomo de volframio también puede estar unido, preferiblemente, al soporte, más particularmente mediante al menos un enlace sencillo (no mostrado en dichas fórmulas) que liga el átomo de volframio a un átomo de oxígeno del óxido de aluminio (W - OAl). Así, puede considerarse que el compuesto de volframio puede ser un hidruro de imido-volframio de acuerdo con la fórmula (17), un compuesto de hidrocarbilo-imido-volframio de acuerdo con la fórmula (18) o un hidrocarbilo-imido-volframio de acuerdo con la fórmula (19).

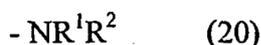
20

El número de ligandos imido por átomo de volframio puede ser igual a 1, 2 o 3, preferiblemente igual a 1 o 2. Depende del grado de oxidación del volframio, del número de enlaces (W - H) y/o (W - R) existentes respectivamente entre el átomo de volframio y el átomo o los átomos de hidrógeno y/o el radical o los radicales hidrocarbonados (R), y opcionalmente del número de enlaces entre el volframio y el soporte. Así, un compuesto de volframio que comprende uno o más ligandos imido por átomo de volframio puede ser en particular un compuesto de

25

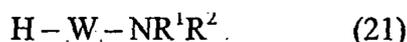
mono-, bis- o tris(imido)-volframio, preferiblemente un compuesto de mono- o bis(imido)-volframio. Por compuesto de volframio que comprende al menos un ligando amido se entiende generalmente uno de los compuestos de volframio mencionados anteriormente, en el que el átomo de volframio ya unido a al menos un átomo de hidrógeno y/o a al menos un radical hidrocarbonado (R) está además unido a al menos un ligando amido de la fórmula (20):

30



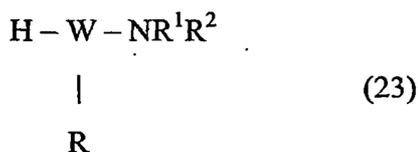
35

fórmula en la que N representa un átomo de nitrógeno, y R¹ y R², que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado monovalente. Los radicales hidrocarbonados monovalentes (R¹) y (R²) pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, comprendiendo de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 14 átomos de carbono, y elegirse en particular de radicales alquilo, más particularmente de C₁ a C₁₀, radicales aralquilo, más particularmente de C₇ a C₁₄, y radicales arilo, más particularmente de C₆ a C₁₂. Así, un hidruro de volframio, un compuesto de volframio organometálico o un hidruro de volframio organometálico tal como los descritos anteriormente, que comprende al menos un ligando amido, puede ajustarse a las fórmulas (21), (22) y (23), respectivamente:



40





fórmulas en las que W representa un átomo de wolframio, H representa un átomo de hidrógeno, N representa un átomo de nitrógeno, R representa el radical hidrocarbonado (R) descrito anteriormente y R¹ y R², que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado monovalente descrito anteriormente, sabiendo que el átomo de wolframio también puede estar unido, preferiblemente, al soporte, más particularmente mediante al menos un enlace sencillo (no mostrado en dichas fórmulas) que liga el átomo de wolframio a un átomo de oxígeno del óxido de aluminio (W - OAl). Así, puede considerarse que el compuesto de wolframio puede ser un hidruro de amido-wolframio de acuerdo con la fórmula (21), un compuesto de hidrocarbilo-amido-wolframio de acuerdo con la fórmula (22) o un hidruro de hidrocarbilo-amido-wolframio de acuerdo con la fórmula (23).

El número de ligandos amido unidos por átomo de wolframio puede variar de 1 a 4, preferiblemente de 1 a 3, y más particularmente ser igual a 1 o 2. Depende del grado de oxidación del wolframio, del número de enlaces (W - H) y/o (W - R) existentes respectivamente entre el átomo de wolframio y el átomo o los átomos de hidrógeno y/o el radical o los radicales hidrocarbonados (R), y opcionalmente del número de enlaces entre el wolframio y el soporte. Así, un compuesto de wolframio que comprende uno o más ligandos amido por átomo de wolframio puede ser en particular un compuesto de mono-, bis- o tris(amido)-wolframio, preferiblemente un compuesto de mono- o bis(amido)-wolframio.

El compuesto de wolframio elegido de los hidruros de wolframio, los compuestos de wolframio organometálicos y los hidruros de wolframio organometálicos puede comprender una pluralidad de, en particular 2 o 3, ligandos diferentes (o ligandos "auxiliares") que comprenden preferiblemente al menos un átomo de oxígeno y/o al menos un átomo de nitrógeno, elegidos en particular de ligandos oxo, alcoxo, ariloxo, aralkiloxo, nitruro, imido y amido tales como los descritos anteriormente.

El catalizador que comprende un compuesto de wolframio elegido de los hidruros de wolframio y los hidruros de wolframio organometálicos puede exhibir en la espectroscopía infrarroja una o más bandas de absorción características del enlace (W - H), bandas cuya frecuencia puede variar de acuerdo con la esfera de coordinación del wolframio y puede depender del número de enlaces del wolframio con el soporte y opcionalmente con los radicales hidrocarbonados (R) descritos anteriormente y con otros átomos de hidrógeno. Así, por ejemplo, se encontraron al menos dos bandas de absorción en bandas de 1903 y 1804 cm⁻¹ características del enlace (W - H) considerado en el entorno de los enlaces (W - OAl) que ligan el mismo átomo de wolframio a un átomo de oxígeno ligado él mismo a un átomo de aluminio del soporte, más particularmente de una α-alúmina o una γ-alúmina. El enlace (W - H) en el catalizador también puede caracterizarse mediante NMR de protón bajo 500 MHz, donde el valor del desplazamiento químico del hidruro de wolframio (δ W-H) puede variar y depende de los otros ligandos y las condiciones de preparación. En algunos casos típicos, puede ser igual a 0,6 ppm (partes por millón).

El catalizador usado en la invención y los procedimientos para su preparación se describen, por ejemplo, en la Solicitud de Patente Internacional WO 2004/089541.

Así, por ejemplo, la preparación del catalizador puede comprender las siguientes etapas:

(1) una etapa de calcinación bajo aire o bajo oxígeno del soporte basado en óxido de aluminio, por ejemplo una α-alúmina o una γ-alúmina, durante un período de 1 a 24 horas, a una temperatura preferiblemente elegida en un intervalo de 200 a 1000°C, en particular de 300 a 700°C, siendo seguida preferiblemente la etapa de calcinación por una etapa de deshidroxilación bajo una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno, argón o helio, o también bajo vacío, durante un período de 1 a 24 horas, y a una temperatura elegida preferiblemente en un intervalo de 200 a 1000°C, en particular de 300 a 700°C,

(2) una etapa de dispersión e injerto sobre el soporte preparado de antemano de un precursor de wolframio organometálico (Pr), en la que el wolframio puede unirse a al menos un radical hidrocarbonado (R) y opcionalmente a al menos un ligando "auxiliar" tal como los descritos anteriormente, a fin de formar un compuesto de wolframio organometálico injertado sobre el soporte, y opcionalmente

(3) una etapa de hidrogenolisis del compuesto preparado de antemano, a fin de formar un hidruro de wolframio o un hidruro de wolframio organometálico injertado sobre el soporte.

El procedimiento para fabricar neohexeno comprende una puesta en contacto del isobuteno, con el catalizador. La puesta en contacto puede realizarse de diversos modos, discontinuamente o preferiblemente de forma continua, en una zona de reacción (Z). Por ejemplo, el isobuteno puede añadirse al catalizador, o el catalizador puede añadirse al

isobuteno, o también el isobuteno y el catalizador pueden añadirse simultáneamente a la zona de reacción (Z).

La puesta en contacto puede realizarse a una temperatura elegida en un intervalo de 50 a 600°C, preferiblemente de 70 a 550°C, en particular de 100 a 500°C. También puede realizarse bajo una presión absoluta total, elegida en un intervalo de 0,01 a 100 MPa, preferiblemente de 0,1 a 50 MPa, en particular de 0,1 a 30 MPa.

- 5 También puede realizarse en presencia de un agente inerte, bien líquido o bien gaseoso, en particular de un gas inerte elegido en particular de nitrógeno, argón y helio. También puede realizarse ventajosamente en presencia de hidrógeno o de un agente que forma hidrógeno in situ, tal como un hidrocarburo cíclico elegido en particular de ciclohexano, decahidronaftaleno y tetrahidronaftaleno. El hidrógeno presente durante la puesta en contacto puede en particular representar el papel de un agente de activación o regeneración del catalizador. Por ejemplo, el hidrógeno puede usarse en la puesta en contacto con una presión parcial de hidrógeno elegida en un intervalo amplio de 0,1 kPa a 10 MPa, preferiblemente de 1 kPa a 1 MPa.

- 15 Además, la puesta en contacto puede realizarse con cantidades de isobuteno y catalizador tales que la relación molar del isobuteno al volframio del catalizador se elija en un intervalo de 1 a 10^7 , preferiblemente de 2 a 10^5 , en particular de 5 a 10^4 . También puede realizarse en una zona de reacción (Z) que contiene el catalizador y en la que se introduce el isobuteno, preferiblemente de forma continua, y en particular con una velocidad molar de introducción de isobuteno por mol de volframio del catalizador y por minuto que puede elegirse en un intervalo amplio de, por ejemplo, 0,1 a 10^5 , preferiblemente de 1 a 10^5 , en particular de 5 a 10^5 .

- 20 La puesta en contacto puede realizarse en fase gaseosa, o en fase gaseosa/líquida mixta, o en fase líquida, o también en fase supercrítica, en una zona de reacción (Z) adaptada a la fase elegida. En particular, la puesta en contacto puede realizarse principalmente en fase gaseosa en una zona de reacción (Z), en particular bajo una presión igual a o mayor que la presión atmosférica y menor que la presión de condensación de neohexeno, 2,3-dimetil-2-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno y diisobuteno.

- 25 La puesta en contacto también puede realizarse en fase gaseosa/líquida mixta en una zona de reacción (Z), bajo una presión igual a o mayor que la presión de condensación del 2,3-dimetil-2-buteno y del 2,3-dimetil-1-buteno, y menor que la presión de condensación del neohexeno, a fin de mantener el neohexeno, el isobuteno y el etileno principalmente en fase gaseosa, preferiblemente para separar y para aislar al menos el neohexeno de la fase gaseosa, y preferiblemente para separar de dicha fase gaseosa una fase líquida que comprende en particular 2,3-dimetil-2-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno y diisobuteno.

- 30 La puesta en contacto también puede realizarse en fase gaseosa/líquida mixta en una zona de reacción (Z), bajo una presión igual a o mayor que la presión de condensación del neohexeno y menor que la presión de condensación del isobuteno, a fin de mantener el isobuteno y el etileno principalmente en fase gaseosa, para recuperar el neohexeno principalmente en la fase líquida con el 2,3-dimetil-2-buteno, el 2,3-dimetil-1-buteno y el diisobuteno, y preferiblemente para separar y para aislar al menos el neohexeno de dicha fase líquida.

- 35 La puesta en contacto también puede realizarse en fase gaseosa/líquida mixta en una zona de reacción (Z), bajo una presión igual a o mayor que la presión de condensación del isobuteno y menor que la presión de condensación del etileno, a fin de mantener el etileno principalmente en la fase gaseosa, mientras el resto de la mezcla de reacción se mantiene principalmente en la fase líquida.

- 40 La puesta en contacto en fase gaseosa/líquida mixta tal como se describe anteriormente puede realizarse ventajosamente en un reactor de columna de destilación, según se describe posteriormente o en la Patente Americana US 4.242.530.

La puesta en contacto también puede realizarse en fase líquida en una zona de reacción (Z), en particular bajo una presión igual a o mayor que la presión de condensación del etileno.

- 45 La puesta en contacto también puede realizarse en fase supercrítica en una zona de reacción (Z) en la que el catalizador está en suspensión en el isobuteno, en particular a una temperatura mayor que la temperatura crítica de todos los productos implicados y producidos en el procedimiento, o bajo una presión mayor que la presión crítica de todos los productos implicados y producidos en el procedimiento.

Puede ser particularmente ventajoso realizar la puesta en contacto:

- (i) introduciendo continuamente el isobuteno en una zona de reacción (Z) que contiene el catalizador, a fin de formar la mezcla de reacción preferiblemente de forma continua, y
- 50 (ii) extrayendo continuamente de dicha zona (Z) al menos una parte de la mezcla de reacción, a fin de someter preferiblemente de forma continua a dicha parte de la mezcla de reacción a una o más o

fraccionaciones externas y preferiblemente continuas fuera de la zona de reacción (Z), y preferiblemente para separar y aislar uno o más componentes de la mezcla de reacción, en particular el neohexeno, preferiblemente de forma continua.

También puede encontrarse particularmente ventajoso realizar la puesta en contacto:

- 5 (i) introduciendo continuamente el isobuteno en una zona de reacción (Z) que contiene el catalizador, a fin de formar la mezcla de reacción preferiblemente de forma continua, bajo condiciones tales que uno o más componentes de dicha mezcla de reacción, en particular etileno, isobuteno y opcionalmente neohexeno, se mantengan esencialmente en fase gaseosa, mientras que el resto de la mezcla de reacción se mantiene esencialmente en fase líquida (es decir, bajo condiciones que conducen a una fase gaseosa/líquida mixta),
- 10 (ii) extrayendo continuamente de dicha zona (Z) al menos parte de la fase gaseosa, a fin de someter opcionalmente dicha parte de la fase gaseosa a al menos una fraccionación externa y preferiblemente continua, y preferiblemente para separar y aislar uno o más componentes de dicha parte de la fase gaseosa, en particular el neohexeno, preferiblemente de forma continua, y opcionalmente para reciclar al menos uno de dichos componente o componentes así separados y aislados, en particular el isobuteno, hacia la zona de
- 15 reacción (Z), preferiblemente de forma continua, y
- (iii) extrayendo continuamente de dicha zona (Z) al menos parte de la fase líquida, a fin de someter opcionalmente dicha parte de la fase líquida a al menos una fraccionación externa y preferiblemente continua, y preferiblemente para separar y aislar uno o más componentes de dicha parte de la fase líquida, en particular el neohexeno, preferiblemente de forma continua, y opcionalmente para reciclar al menos uno de dichos componente o componentes así separados y aislados, en particular el isobuteno, hacia la zona de
- 20 reacción (Z), preferiblemente de forma continua.

También puede encontrarse particularmente ventajoso realizar la puesta en contacto:

- 25 (i) introduciendo continuamente el isobuteno en una zona de reacción (Z) que contiene el catalizador, a fin de formar la mezcla de reacción preferiblemente de forma continua, bajo condiciones tales que al menos dos componentes de la mezcla de reacción, en particular etileno, isobuteno y opcionalmente neohexeno, se mantengan esencialmente en fase gaseosa y se sometan a una fraccionación interna y preferiblemente continua en una parte de dicha zona de reacción (Z), mientras que el resto de la mezcla se mantiene esencialmente en fase líquida (es decir, bajo condiciones que conducen a un fase gaseosa/líquida mixta),
- 30 (ii) extrayendo continuamente de dicha zona de reacción (Z) el componente o los componentes de la fase gaseosa así fraccionada, a fin de aislarlo o aislarlos, en particular el neohexeno, preferiblemente de forma continua, y opcionalmente para reciclarlo o reciclarlos, en particular el isobuteno, hacia la zona de reacción (Z), preferiblemente de forma continua, y
- 35 (iii) extrayendo continuamente de dicha zona de reacción (Z) al menos una parte de la fase líquida, a fin de someter opcionalmente dicha parte de la fase líquida a al menos una fraccionación externa y preferiblemente continua, y preferiblemente para separar y para aislar el componente o los componentes de dicha parte de la fase líquida, en particular el neohexeno, preferiblemente de forma continua.

En todos los casos, la puesta en contacto puede realizarse en una zona de reacción (Z) que contiene el catalizador. Generalmente, el catalizador es sólido, en particular en la forma de partículas sólidas, por ejemplo en la forma de un relleno de destilación o de un lecho, a través del cual pasa una corriente de isobuteno gaseoso o líquido, o en la

40 forma de partículas sólidas que son mantenidas en suspensión por el isobuteno gaseoso o líquido, o arrastradas en la forma de una corriente con el isobuteno gaseoso o líquido.

La puesta en contacto puede realizarse en una zona de reacción (Z) que comprende un reactor estático, un reactor de reciclado o un reactor dinámico. Así, por ejemplo, la puesta en contacto puede realizarse en un reactor estático que contiene cantidades fijadas de isobuteno y catalizador introducidas para un ciclo de reacción completo. La

45 puesta en contacto también puede realizarse en un reactor de reciclado en el que es posible reciclar al menos uno de los componentes de la mezcla de reacción formada, preferiblemente isobuteno sin reaccionar, que puede separarse de la mezcla de reacción mediante una fraccionación previa bien dentro o bien fuera del reactor. La puesta en contacto también puede realizarse en un reactor dinámico en el que una corriente de isobuteno gaseoso o líquido pasa dentro o a través de un lecho que comprende el catalizador.

50 En la práctica, la puesta en contacto puede realizarse en una zona de reacción (Z) que comprende un reactor elegido de reactores tubulares (o multitubulares), reactores de columna de destilación, reactores de suspensión, reactores de lecho fluidizado, reactores de lecho mecánicamente agitado, reactores de lecho fluidizado y mecánicamente agitado, reactores de lecho fijo y reactores de lecho circulante. El catalizador generalmente sólido,

en particular en forma de partículas, puede estar dispuesto dentro del tubo o los tubos de un reactor tubular (o multitubular). Así, el isobuteno introducido, preferiblemente de forma continua, en el tubo o los tubos puede pasar a través de él o ellos en la forma de una corriente y así ponerse en contacto con el catalizador, a fin de formar la mezcla de reacción. El catalizador también puede estar dispuesto dentro de un reactor de destilación, en donde el catalizador es preferiblemente un componente de un sistema de destilación que funciona como un catalizador y un relleno de destilación, es decir un relleno para una columna de destilación que tiene tanto una función de destilación como una función catalítica: por ejemplo, anillos, sillas de montar, granulados, láminas, tubos, espirales, rellenos en bolsas, según se describe en la Patente Americana US 4.242.530. El catalizador también puede formar el lecho de un reactor de lecho fluidizado y/o mecánicamente agitado, de un reactor de lecho fijo, o de un reactor de lecho circulante. El catalizador puede usarse en uno de dichos reactores, opcionalmente mezclado con al menos un agente sólido inerte, preferiblemente elegido de sílices, alúminas, sílice-alúminas y silicatos de aluminio. El isobuteno puede introducirse en uno de dichos reactores, preferiblemente de forma continua, y generalmente puede pasar o circular, preferiblemente de forma continua, en la forma de una corriente gaseosa o líquida hacia el tubo o los tubos, o a través del lecho o el relleno de destilación de dichos reactores. A fin de promover el desarrollo de la reacción hacia una producción óptima de neohexeno, el procedimiento puede realizarse ventajosamente extrayendo, preferiblemente de forma continua, uno o más componentes de la mezcla de reacción, preferiblemente el neohexeno.

Preferiblemente, el procedimiento también comprende separar el neohexeno de la mezcla de reacción, a fin de aislar el neohexeno. La separación puede realizarse de diversos modos, discontinuamente o preferiblemente de forma continua. Puede comprender una o más fraccionaciones de la mezcla de reacción, de un tipo idéntico o diferente, y preferiblemente elegirse de:

- fraccionación mediante cambio del estado físico, preferiblemente mediante cambio de la fase gaseosa/líquida, en particular mediante destilación o mediante condensación,
- fraccionación mediante filtración molecular, preferiblemente por medio de una membrana semipermeable y selectiva, y
- fraccionación mediante adsorción, preferiblemente por medio de un tamiz molecular.

La separación puede realizarse en al menos una zona de fraccionación (F) que bien es distinta y separada de la zona de reacción (Z), p. ej. en una o más columnas o torres de destilación/condensación o bien está dispuesta en una parte de dicha zona de reacción (Z), p. ej. en un reactor de columna de destilación, tal como se describe previamente y en la Patente Americana US 4.242.530.

La separación también puede realizarse mediante una fraccionación doble (o múltiple) de la mezcla de reacción, que comprende una combinación de dos (o más) fraccionaciones sucesivas, en particular de un tipo idéntico o diferente, preferiblemente elegidas de los tres tipos de fraccionación mencionados anteriormente. Más particularmente, la separación puede realizarse en dos (o más) zonas de fraccionación sucesivas, p. ej. bien al menos una zona de fraccionación dispuesta dentro de la zona de reacción (Z) y la otra o las otras fuera de dicha zona de reacción (Z), p. ej. sucesivamente en un reactor de columna de destilación y a continuación en al menos una columna de destilación/condensación, o bien todas ellas dispuestas fuera de la zona de reacción (Z), p. ej. en dos o más columnas de destilación/condensación, a fin de, en particular, preferiblemente, separar y aislar el neohexeno y al menos uno de los otros componentes de la mezcla de reacción, preferiblemente el 2,3-dimetil-2-buteno, el 2,3-dimetil-1-buteno y/o el isobuteno sin reaccionar que a continuación preferiblemente se recicla hacia la puesta en contacto con el catalizador.

El procedimiento de la invención puede realizarse ventajosamente por medio de un reactor de columna de destilación, según se describe anteriormente, que comprende tanto una zona de reacción como una zona de fraccionación. En la zona de reacción de dicho reactor, el isobuteno puede ponerse en contacto con el catalizador, preferiblemente de forma continua, a fin de formar la mezcla de reacción preferiblemente en la forma de una fase gaseosa/líquida mixta, y simultáneamente en la zona de fraccionación de dicho reactor, uno o más componentes de dicha mezcla de reacción se separan preferiblemente de forma continua, en particular etileno, isobuteno sin reaccionar y preferiblemente neohexeno, a fin de aislar particularmente el neohexeno y más particularmente el isobuteno sin reaccionar que a continuación se recicla preferiblemente hacia dicha zona de reacción.

La fraccionación mediante cambio del estado físico, preferiblemente de la fase gaseosa/líquida de la mezcla de reacción, puede realizarse en una o más columnas o torres de destilación/condensación, o también en un reactor de columna de destilación, en particular enfriando o calentando la mezcla de reacción, a fin de condensar o de vaporizar al menos unos de los componentes de la mezcla de reacción, preferiblemente neohexeno, y preferiblemente para separarlo y aislarlo del resto de la mezcla. La fraccionación puede realizarse en particular mediante la destilación de la mezcla de reacción, más particularmente en al menos una columna de destilación o un reactor de columna de destilación, a fin de extraer etileno en la parte superior de dicha columna o reactor, a continuación en un nivel inferior, isobuteno sin reaccionar, que preferiblemente se recicla hacia la zona de reacción,

5 y en un nivel todavía inferior, neohexeno, que puede así separarse y aislarse a su vez del resto de la mezcla líquida que contiene en particular 2,3-dimetil-2-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno y diisobuteno. El resto de la mezcla líquida puede someterse a continuación a su vez a una fraccionación, en particular mediante destilación, a fin de separar y de aislar el 2,3-dimetil-2-buteno y/o el 2,3-dimetil-1-buteno del diisobuteno, mejorando así el procedimiento, ya que el 2,3-dimetil-2-buteno y/o el 2,3-dimetil-1-buteno son productos buscados debido a su índice de octano relativamente alto.

10 La fraccionación mediante filtración molecular puede realizarse haciendo pasar la mezcla de reacción a través de una o más membranas semipermeables y selectivas, a fin de retener al menos uno de los componentes de la mezcla de reacción, preferiblemente el neohexeno, y permitir que el resto de la mezcla de reacción, en particular el etileno, el 2,3-dimetil-2-buteno, el 2,3-dimetil-1-buteno, el diisobuteno y opcionalmente el isobuteno sin reaccionar, pase a su través.

15 La fraccionación mediante adsorción puede realizarse haciendo pasar la mezcla de reacción sobre uno o más tamices moleculares, a fin de retener al menos uno de los componentes de la mezcla de reacción, preferiblemente el neohexeno, y de permitir que el otro o los otros componentes de la mezcla de reacción, en particular el etileno, el 2,3-dimetil-2-buteno, el 2,3-dimetil-1-buteno, el diisobuteno y opcionalmente el isobuteno sin reaccionar, pasen a su través, y sometiendo el componente o los componentes de la mezcla de reacción así retenidos a al menos un paso de desorción, preferiblemente mediante el método de TSA ("Adsorción con Oscilación de Temperatura") o el método de PSA ("Adsorción con Oscilación de Presión"), a fin de aislarlo o aislarlos.

20 La separación también puede comprender una combinación de al menos dos o tres fraccionaciones sucesivas de un tipo diferente, preferiblemente elegido de las tres fraccionaciones mencionadas anteriormente, a fin de, en particular, preferiblemente, separar (a) neohexeno y al menos uno de los otros componentes siguientes de la mezcla de reacción: (b) 2,3-dimetil-1-buteno, (c) 2,3-dimetil-2-buteno, (d) diisobuteno, (e) etileno y (f) isobuteno sin reaccionar.

25 El procedimiento puede comprender ventajosamente separar isobuteno sin reaccionar de la mezcla de reacción, y a continuación, preferiblemente, reciclarlo hacia la puesta en contacto con el catalizador, a fin de, en particular, incrementar el rendimiento del procedimiento. El procedimiento también puede comprender separar 2,3-dimetil-1-buteno y/o 2,3-dimetil-2-buteno de la mezcla de reacción, y preferiblemente aislarlo o aislarlos, en particular en virtud de su índice de octano relativamente alto.

30 El procedimiento puede comprender ventajosamente separar y aislar los productos hidrocarbonados C_{5+} (es decir, que comprenden al menos 5 átomos de carbono), p. ej. olefinas C_{5+} y opcionalmente un alcano o alcanos C_{5+} , incluyendo neohexeno, de la mezcla de reacción como un único componente, a fin de, en particular, combinar dicho único componente con gasolina para mejorar el índice de octano de la gasolina, o en particular usar dicho único componente como un material de combinación para gasolina ("blendstock").

35 La presente invención también se refiere al uso del único componente mencionado previamente para combinarlo con gasolina para mejorar el índice de octano de la gasolina. También se refiere al uso del único componente mencionado previamente como un material de combinación para gasolina.

40 El procedimiento también puede comprender ventajosamente separar los productos hidrocarbonados C_{5+} , p. ej. olefinas C_{5+} y opcionalmente un alcano o alcanos C_{5+} , incluyendo neohexeno, de la mezcla de reacción como un único componente, seguido por separar y aislar al menos una fracción separada de dicho único componente, a fin de, en particular, combinar dicha al menos una fracción separada con gasolina para mejorar el índice de octano de la gasolina, o en particular usar dicha al menos una fracción separada como un material de combinación para gasolina.

La presente invención también se refiere al uso de al menos una fracción separada mencionada previamente, para combinarla con gasolina para mejorar el índice de octano de la gasolina. También se refiere al uso de la al menos una fracción separada mencionada previamente como un material de combinación para gasolina.

45 El procedimiento de la invención también es particularmente ventajoso para fabricar neohexeno, a saber en una sola etapa (de reacción) y con una especificidad relativamente alta.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

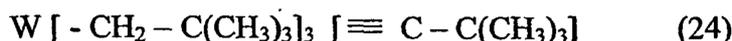
Ejemplos

50 **Ejemplo 1: Preparación de un catalizador metálico que comprende un hidruro de wolframio organometálico injertado sobre alúmina (W-H / Al).**

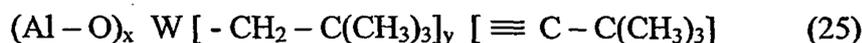
En una primera etapa, 2,5 g de una γ -alúmina vendida bajo la referencia comercial "Aeroxide ® Alu C" por Degussa

(Alemania), que tiene una superficie específica (B.E.T.) de 100 m²/g y que contiene 94,95% en peso de alúmina y 5% en peso de agua, se sometieron a un tratamiento de calcinación a 500°C bajo una corriente de aire durante 15 horas, y a continuación a un tratamiento de deshidroxilación a 500°C bajo una presión absoluta de 10⁻² Pa durante 15 horas. La alúmina así tratada exhibía en la espectroscopía infrarroja tres bandas de absorción, a 3774, 3727 y 3683 cm⁻¹, respectivamente, características de enlaces (AlO - H) residuales.

En una segunda etapa, 1,8 g de la alúmina preparada de antemano se aislaron y se introdujeron a 25°C bajo una atmósfera de argón en un reactor equipado con medios de agitación. A continuación, 305 mg de volframio-tris(neopentil)neopentilidino, que actuaba como un precursor (Pr) del catalizador, se introdujeron en el reactor, teniendo dicho precursor la fórmula general (24):



El reactor se calentó a continuación hasta 66°C y la mezcla así obtenida se agitó en estado seco durante 4 horas, a fin de obtener un compuesto de volframio organometálico injertado sobre la alúmina. Al final de este tiempo, el reactor se enfrió hasta 25°C y el excedente de precursor (Pr) sin reaccionar se retiró mediante el lavado de la mezcla con n-pentano a 25°C. El compuesto de volframio organometálico injertado sobre la alúmina se secó a continuación a vacío, y a continuación se aisló bajo una atmósfera de argón. Contenía 4,4% en peso de volframio y se adaptaba a la fórmula general (25):



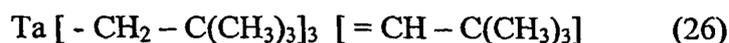
con x=1 e y=2.

En una tercera etapa, 500 mg del compuesto de volframio organometálico injertado sobre la alúmina preparado de antemano se pusieron en un reactor con una capacidad de 500 ml a fin de realizar un tratamiento de hidrogenólisis poniendo en contacto dicho compuesto con hidrógeno, bajo una presión absoluta de hidrógeno de 73 kPa, a 150°C durante 15 horas. Al final de este tiempo, el reactor se enfrió hasta 25°C, y se obtuvo y se aisló bajo una atmósfera de argón a presión atmosférica un catalizador (W-H / Al) que comprendía un hidruro de volframio organometálico injertado sobre alúmina. El catalizador contenía 4,4% en peso de volframio y exhibía en la espectroscopía infrarroja dos bandas de absorción a 1903 y 1804 cm⁻¹, respectivamente, características del enlace (W - H) injertado sobre la alúmina. Además, exhibía en la resonancia magnética nuclear (¹H-NMR del sólido) bajo 500 MHz un valor para el desplazamiento químico del hidruro de volframio (δW-H) de 0,6 ppm (partes por millón).

Ejemplo 2 (comparativo): Preparación de un catalizador metálico que comprende un hidruro de tántalo organometálico injertado sobre sílice (Ta-H / Si).

En una primera etapa, 1,8 g de una sílice vendida bajo la referencia comercial "Aerosil 200 ®" por Degussa (Alemania), que tiene una superficie específica (B.E.T.) de 200 m²/g, se sometieron a un tratamiento de deshidroxilación a 500°C bajo una presión absoluta de 10⁻² Pa durante 15 horas. La sílice así obtenida exhibía en la espectroscopía infrarroja una banda de absorción a 3747 cm⁻¹, característica del enlace (SiO - H) residual.

En una segunda etapa, 1,4 g de la sílice preparada de antemano se aislaron y se introdujeron a 25°C bajo una atmósfera de argón en un reactor equipado con medios de agitación. A continuación, 15 ml de n-pentano que contenían 270 mg de tántalo-tris(neopentil)neopentilideno, que actúa como un precursor (Pr) del catalizador, se introdujeron en el reactor, teniendo dicho compuesto la fórmula general (26):



La mezcla así obtenida se agitó a 25°C durante 2 horas, a fin de obtener un compuesto de tántalo organometálico injertado sobre la sílice. Al final de este tiempo, el excedente de precursor (Pr) sin reaccionar se retiró lavando con n-pentano a 25°C. A continuación, el compuesto de tántalo organometálico injertado sobre la sílice se secó a vacío. Contenía 5,2% en peso y se adaptaba a las fórmulas generales (27) y (28):



con x = 1, y = 2 (27) y con x = 2, y = 1 (28)

En una tercera etapa, el compuesto de tántalo organometálico injertado sobre sílice preparado de antemano se

5 sometió a tratamiento de hidrogenolisis mediante la puesta en contacto de dicho compuesto con hidrógeno, bajo una presión absoluta de 73 kPa, a 150°C durante 15 horas. Al final de este tiempo, se obtuvo y se aisló bajo una atmósfera de argón un catalizador (Ta-H / Si) que comprendía un hidruro de tántalo organometálico injertado sobre sílice. El catalizador contenía 5,2% en peso de tántalo y exhibía en la espectroscopía infrarroja una banda de absorción a 1830 cm^{-1} , característica del enlace (Ta - H) injertado sobre la sílice.

Ejemplo 3: Preparación de neohexeno con el catalizador (W-H / Al).

10 Se introdujo continuamente isobuteno en un reactor dinámico con una capacidad de 5 ml, calentado hasta 150°C y que contenía 500 mg del catalizador (W-H / Al) preparado en el Ejemplo 1, a una velocidad de 1,52 moles de isobuteno por mol de volframio del catalizador y por minuto, bajo una presión absoluta total de 0,1 MPa. Se observó que inicialmente la velocidad de conversión del isobuteno era del orden de 40% y que, después de 300 minutos de la puesta en contacto, la velocidad de conversión se estabilizó a alrededor de 10%. La mezcla de reacción obtenida después de 500 minutos de la puesta en contacto comprendía neohexeno, 2,3-dimetil-2-buteno, etileno, diisobuteno e isobuteno sin reaccionar. A continuación, se midieron y calcularon las siguientes selectividades molares:

- neohexeno: 21 %,
- 15 - 2,3-dimetil-1-buteno: 33%
- 2,3-dimetil-2-buteno: 8%
- etileno: 30%
- diisobuteno: 8%

20 Al final de 1000 minutos de la puesta en contacto, una cantidad de hidrógeno se añadió al reactor de modo que la proporción molar de hidrógeno en el reactor fuera 4,5%. La velocidad de conversión del isobuteno se incrementaba inmediatamente de 10% a 23 % y a continuación se estabilizaba en este último valor.

Después de 1200 minutos de la puesta en contacto, el reactor se enfrió hasta 20°C, la introducción de isobuteno se detuvo, la mezcla de reacción se recuperó y el neohexeno se aisló del resto de la mezcla mediante microdestilación.

Ejemplo 4 (comparativo): Preparación de neohexeno con el catalizador de (Ta-H / Si).

25 Se adoptó exactamente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3, excepto que, en lugar del catalizador de (W-H / Al), se usó el catalizador de (Ta-H / Si) preparado en el Ejemplo 2 (comparativo). Se observó que inicialmente la velocidad de conversión del isobuteno era del orden de 12% y que después de 300 minutos de la puesta en contacto, se estabilizada a alrededor de 1,5%. La mezcla obtenida después de 500 minutos de la puesta en contacto comprendía neohexeno, 2,3-dimetil-2-buteno, etileno, propeno, isopenteno, diisobuteno e isobuteno sin reaccionar.

30 A continuación, se midieron y calcularon las siguientes selectividades molares:

- neohexeno: 2%,
- 2,3-dimetil-1-buteno: 32%
- 2,3-dimetil-2-buteno: 9%
- etileno: 20%
- 35 - isopenteno: 22%
- propeno: 10%
- diisobuteno: 5%

Se encontró que la selectividad molar para el neohexeno era muy débil (aproximadamente 10 veces más débil que la obtenida en el Ejemplo 3), y que se formaban otras olefinas diferentes, en particular isopenteno y propeno.

40

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para fabricar neohexeno, caracterizado porque se pone en contacto isobuteno con un catalizador metálico soportado que comprende un compuesto de wolframio elegido de hidruros de wolframio, compuestos de wolframio organometálicos e hidruros de wolframio organometálicos, y un soporte que comprende un óxido de aluminio, a fin de formar una mezcla de reacción que comprende neohexeno.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador comprende un soporte que comprende un óxido de aluminio sobre el que está injertado el compuesto de wolframio.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el soporte se elige de óxidos simples de aluminio, óxidos mixtos de aluminio y óxidos de aluminio modificados mediante uno o más elementos de los Grupos 13 a 17 de la Tabla Periódica de los Elementos.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el soporte se elige de alúminas porosas, alúminas semiporosas, alúminas no porosas y alúminas mesoporosas.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el soporte es una alúmina porosa o no porosa elegida de una γ -alúmina (gamma-alúmina), una η -alúmina (eta-alúmina), una δ -alúmina (delta-alúmina), una θ -alúmina (theta-alúmina), una κ -alúmina (kappa-alúmina) una ρ -alúmina (ro-alúmina), una χ -alúmina (ksi- o -chi-alúmina) y una α -alúmina (alfa-alúmina).
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto de wolframio elegido de los compuestos de wolframio organometálicos y los hidruros de wolframio organometálicos comprende uno o más radicales hidrocarbonados, bien idénticos o bien diferentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados.
7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el compuesto de wolframio comprende uno o más ligandos, que son idénticos o diferentes, que comprenden al menos un átomo de oxígeno y/o al menos un átomo de nitrógeno.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el ligando se elige de ligandos oxo, alcoxo, ariloxo, aralquilo, nitruro, imido y amido.
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la puesta en contacto se realiza a una temperatura elegida en un intervalo de 50 a 600°C.
10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la puesta en contacto se realiza bajo una presión absoluta total en un intervalo de 0,01 a 100 MPa.
- 30 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la puesta en contacto se realiza con cantidades de isobuteno y catalizador tales que la relación molar de isobuteno a wolframio del catalizador se elige en un intervalo de 1 a 10^7 .
12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la puesta en contacto se realiza en una zona de reacción que contiene el catalizador y en la que se introduce el isobuteno.
- 35 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque el isobuteno se introduce en la zona de reacción a una velocidad molar de introducción de isobuteno por mol de wolframio del catalizador y por minuto elegida en un intervalo de 0,1 a 10^5 .
- 40 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la puesta en contacto se realiza en presencia de hidrógeno, más particularmente bajo una presión parcial de hidrógeno elegida en un intervalo de 0,1 kPa a 10 MPa.
15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el neohexeno se separa de la mezcla de reacción mediante una o más fraccionaciones sucesivas de dicha mezcla de reacción, de un tipo idéntico o diferente.
- 45 16. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el neohexeno se separa de la mezcla de reacción en al menos una zona de fraccionación que bien es distinta y separada de la zona de reacción, o bien está dispuesta en una parte de la zona de reacción.

17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, caracterizado porque la separación del neohexeno se realiza en una o más columnas o torres de destilación/condensación.
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, caracterizado porque la separación del neohexeno se realiza en un reactor de columna de destilación.
- 5 19. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque el procedimiento comprende separar isobuteno sin reaccionar de la mezcla de reacción, y a continuación reciclarlo hasta la puesta en contacto con el catalizador.
- 10 20. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque el procedimiento comprende separar y aislar los productos hidrocarbonados C₅₊, incluyendo neohexeno, como un único componente de la mezcla de reacción.
21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, caracterizado porque el procedimiento comprende además combinar dicho único componente con gasolina para mejorar el índice de octano de la gasolina, o usar dicho único componente como un material de combinación para gasolina.
- 15 22. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque el procedimiento comprende separar los productos hidrocarbonados C₅₊, incluyendo neohexeno, de la mezcla de reacción como un único componente, seguido por separar y aislar al menos una fracción separada de dicho único componente, a fin de combinar dicha al menos una fracción separada con gasolina para mejorar el índice de octano de la gasolina, o de usar dicha al menos una fracción separada como un material de combinación para gasolina.