

165599

P. 3.423

Nº 8766.

15



165599

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

15 ABR. 1944

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de Rubber-Stichting, entidad holandesa, establecida en Poortlandlaan, 134, Delft, HOLANDA,, por

"UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ISOPRENO POR
"DESTILACION DE CAUCHO".

El invento se refiere a un procedimiento para obtener isopreno por destilación de caucho.

De este modo pueden obtenerse, como se ve en la literatura profesional, en función de las circunstancias de la reacción, los más variados productos, como aceite lubricante, combustible de motor y productos no saturados completamente indefinidos, que se emplean en la industria de colorantes.

Staudinger y Geiger (Helv. Chim Acta, 1926, pag. 549) han obtenido isopreno partiendo de caucho destilando éste en una

15



165599

atmósfera de ácido carbónico y condensando los productos obtenidos a -80° C. Del condensado se pudo obtener por fraccionamiento 4.3 % de isopreno, referido al caucho. Dichos investigadores trabajaron también en el vacío. Un procedimiento en el cual el caucho se descomponía por etapas y cada etapa se fraccionaba por separado, no dió mejor rendimiento de isopreno.

Midgley y Henne (J. Americ. Chem. Soc, 1929, pag. 1215) destilaron caucho calentándolo rápidamente en una retorta hasta 700° C. Obtuvieron una fracción que constituía el 10 % del peso del caucho, y que se componía de isopreno y tres metilbutenos isómeros.

Bassett y Williams (J. Chem. Soc. 1932, pag. 2324), obtuvieron, por destilación de caucho en una retorta especial y por destilación fraccionada del condensado, un rendimiento de 16,7 % de isopreno, referido al caucho. Finalmente, después de seguir tratando una fracción con la llamada lámpara de isopreno de Harries & Gottlob, llegaron a un rendimiento de 23 %.

Según el invento se ha comprobado que es posible obtener un rendimiento de isopreno considerablemente más alto descomponiendo el caucho por calentamiento, sometiendo después a cracking los gases resultantes, poniéndolos a temperatura mayor de la empleada para su producción y condensándolos luego, después de lo cual se obtiene isopreno por fraccionamiento del destilado. Cuidando de que la temperatura en todos los puntos del promedio de la zona de cracking sea en lo posible la misma, y de que los productos de cracking se enfríen rápidamente hasta mucho más abajo de la temperatura de cracking, se favorece el curso regular de este último.



15

165599

La reacción se mejora notablemente si el cracking tiene lugar con la cooperación de un catalizador. Al efecto se pueden emplear metales como níquel, cobalto, hierro, cobre o sus mezclas o aleaciones, u óxidos como el de magnesio, el de aluminio o el de cromo, o silicatos, como arcilla o silicato aluminico, activado, bien por sí mismos o presentes sobre un portador. También pueden emplearse catalizadores metálicos en forma de hilos o telas metálicos que en su caso se calientan.

Los mejores resultados se obtuvieron, como se expone después mas detalladamente, con un catalizador de níquel, en su caso mezclado con cobre, uno y otro sobre un portador.

Se consigue otra considerable mejora cuando la destilación, el cracking o una y otro se realizan haciendo pasar un gas de dilución, por ejemplo, nitrógeno. Si para ello se elige el hidrógeno, se tiene la ventaja de que el catalizador se puede usar mas largo tiempo, lo cual es debido a la acción de limpieza que dicho gas ejerce sobre el catalizador.

Aun puede conseguirse un aumento final del rendimiento si se trabaja a presión reducida. Esto es tanto más sorprendente cuanto que en la literatura profesional se ha dicho (Baussett y Williams en el lugar citado) que una disminución de la presión llegaba hasta reducir el rendimiento de isopreno.

Como según el invento la destilación y el cracking se realizan separadamente, se puede elegir para cada fase la temperatura mas favorable en relación con el catalizador empleado, que al propio tiempo contribuye a determinar la depresión aplicada y la velocidad del paso de gas. Este último es importante porque da la norma en cuanto al tiempo de contacto en la zo-

15



165599

na de cracking, de lo cual depende directamente el rendimiento de isopreno. La velocidad de paso óptima para conseguir un rendimiento máximo de isopreno, debe determinarse para cada caso mediante un ensayo previo, en función del catalizador empleado, de la temperatura, de la presión y de otras circunstancias.

E J E M P L O 1.

En uno de los lados de un tubo de unos 50 cm de largo, por el cual se hizo pasar una corriente de nitrógeno y en el cual existía una presión de 22 mm, se calentó, cacho en una navecilla hasta unos 350° C. Los gases así producidos se condujeron con la corriente de nitrógeno hasta la zona de cracking del tubo, donde se calentaron hasta unos 775° C, al paso que simultáneamente se ponían en ella en contacto con óxido de cromo sobre un portador como catalizador. Los productos de descomposición así formados se enfriaron rápidamente en una serie de recipientes refrigeradores, que con ácido carbónico y alcohol se mantuvieron a -80° C, Del condensado así obtenido se obtuvo el isopreno por fraccionamiento.

Los rendimientos de destilado y de isopreno obtenidos a distintas velocidades de paso se han agrupado en el cuadro siguiente:

C U A D R O I

Velocidad de destilación	Destilado Referido al First Latex Krepp	Isopreno
0.7 g/min.	84 %	28.9 %
1.2	89 %	30.8 %
1.5	90 %	32.6 %

165599

15



1.9	90 %	33,0 %
2.0	90 %	31,3 %

Utilizando como catalizador cobre sobre un portador y con una temperatura de cracking de 800° C, se obtuvieron los siguientes resultados:

C U A D R O II

Velocidad de destilación	Destilado Referido al First Latex Krepp empleado	Isopreno
2.4 g/min.	90 %	27,6 %
2.0	88 %	31,4 %
1.3	86 %	24,8 %
1.0	85 %	27,3 %

En un tercer ensayo se empleó como catalizador cobre-níquel, con óxido magnésico como portador, siendo también de 800° C la temperatura de cracking.

Los resultados así obtenidos fueron:

C U A D R O III

Velocidad de destilación	Destilado Referido al First Latex Krepp empleado	Isopreno
2.0 g/min.	93 %	32,6 %
1.6	86 %	32,8 %
1.4	88 %	37,0 %
1.3	87 %	34,3 %
1.1	84 %	28,5 %

En un cuarto ensayo se empleó como catalizador exclusivamente níquel, siendo la temperatura de cracking de 850° C y la presión de 9 mm. Así se obtuvieron los resultados siguientes:

15



165599 CUADRO IV

Velocidad de destilación	Destilado Referido al First Latex Krepp empleado	Isopreno
5,7 g/min.	91 %	37,5 %
3.9 g/min.	89 %	38 %

En el primero caso, por tanto dió el mejor resultado una velocidad de 1,5 a 1,9 g/min., en el segundo caso una velocidad de 2.0 g/min., en el tercer caso una velocidad de 1,4 g/min. y en el cuarto caso una velocidad de 3.9 g/min. En los ensayos comparativos en los cuales solo se trabajó con portador de catalizador, MgO o loza porosa los rendimientos de isopreno óptimos fueron considerablemente menores.

Como el contenido del First Latex Krepp en hidrocarburo de caucho puede calcularse en promedio en 93 %, el rendimiento de isopreno, referido al hidrocarburo de goma elaborado, es más alto en medida no despreciable. Así los números de la tercera columna se multiplican por 100/93. Entonces el rendimiento de 38 % viene a ser de 41 %.

Finalmente resultó que también de las otras fracciones del destilado, se pudo obtener por pirolisis renovada un poco de isopreno, aproximadamente un 4 %.

Como material de partida para el procedimiento se pueden emplear, además de caucho la gutapercha, la balata u otros hidrocarburos análogos, naturales o sintéticos, altamente polímeros, parafínicos u olefínicos, con moléculas básicas compuestas de 5 átomos de C o mezclas de estos hidrocarburos altamente polímeros.

Hasta ahora se ha hablado exclusivamente de materiales

165599

15



de partida no vulcanizados, porque no podía esperarse la obtención de isopreno por pirolisis de una sustancia en la cual el azufre y en su caso también sustancias de carga estuvieran químicamente combinados en todo o en parte con el hidrocarburo de cauchó, y que por consiguiente es considerablemente distinta del cauchó no vulcanizado.

Pero se ha comprobado también con sorpresa que se puede obtener también isopreno por pirolisis de cauchó vulcanizado o goma regenerada o sustancias análogas al cauchó como las que se citan arriba.

También fué esto sorprendente para la goma regenerada, porque, aunque el nombre puede producir tal vez la impresión de que se trata de un producto igual al producto natural, la realidad es que no se trata de un solo producto de regeneración. El proceso de vulcanización no se puede anular completamente o en gran parte por ninguna llamada regeneración única.

El que, contra la esperanza, se consigan también buenos resultados con productos vulcanizados puede tal vez atribuirse a la circunstancia de que las sustancias de carga y otras sustancias inorgánicas se retienen todo lo posible en el espacio calentador, al paso que las sustancias que suministran el isopreno pasan en la mayor medida posible a la zona de cracking donde se transforman en el deseado isopreno.

El rendimiento de la reacción puede también aquí aumentarse considerablemente si se trabaja a presión reducida.

Se ha comprobado que el rendimiento de isopreno partiendo de productos vulcanizados aumenta si se emplea un catalizador, para el cual pueden emplearse cobre o níquel, y en es-

165599



te caso, la descomposición antes mencionada en dos etapas es una doble ventaja porque entonces el catalizador está mucho menos impurificado, ya que las partes menos volátiles permanecen en el primer espacio calentador.

5 También aquí puede conseguirse una última mejora haciendo pasar por el aparato, durante la pirolisis, un gas de dilución, como hidrógeno, nitrógeno o vapor de agua., Si se desea se puede emplear un gas a alta presión y dejar que el mismo se dilate a una tensión más baja, en su caso a la atmosférica.

10 Los siguientes ejemplos explican el trabajo con producto de vulcanización (vulcanizado).

EJEMPLO II

Se partió de un vulcanizado de la composición siguiente, que se había vulcanizado a 142° C durante 20 minutos:

15 100 partes de peso de caucho.

5	"	"	ZnO
2	"	"	fenil-B-Naftilenina
1	"	"	ácido esteárico
3	"	"	thiuram

20 De esta composición se evaporaron 20 g a 300-400° C, después de lo cual los vapores se hicieron pasar por una zona de cracking llena de tela fina de ví, donde había una temperatura de 850° C y una presión de 9 mm. La velocidad de destilación fué de 3 g/min. Los vapores se condensaron por enfriamiento y así se obtuvo 86 % de condensado, referido al vulcanizado.

25 Este condensado dió, por destilación fraccionada, 35 % de isopreno, referido al vulcanizado, esto es 38,8 % de isopre-

165599

15



no, referido al caucho.

E J E M P L O III

Se partió de un vulcanizado de la composición siguiente:

100 partes de peso de caucho
5 " " " azufre
1 " " " difenil-guanidina

De ella se evaporaron 20 g a 300-400° C, después de lo cual los vapores se sometieron a cracking en una zona de cracking llena de tela fina de Ni, a 800° C y 10 mm de presión. La velocidad de destilación fué de 3,3 g/min. Los vapores condensados por enfriamiento dieron 78 % de condensado, referido al vulcanizado. Este condensado dió por destilación fraccionada 19 % de isopreno, referido al vulcanizado, esto es, 20 % referido al caucho.

Si se piensa también aquí que el contenido del caucho empleado en hidrocarburo de caucho puede calcularse en 93 % en promedio, el rendimiento de isopreno, referido al hidrocarburo de caucho, elaborado, es considerablemente más alto. Los citados rendimientos de 38,8 % y 20 % se multiplican entonces por 100/93, y suben así hasta 41,7 y 21,5 % respectivamente.

Finalmente se ha comprobado que se puede obtener aun algo más de isopreno, al trabajar con productos vulcanizados de las otras fracciones del destilado, por pirolisis renovada.

En todos estos ensayos el isopreno se investigó de la manera siguiente:

La mezcla volátil de hidrocarburos que contiene isopreno, se junta con un remanente de anhídrido del ácido maleico

165599



y se calienta durante 2 horas en un tubo cerrado por fusión a unos 100°. Luego se destilan en el vacío los hidrocarburos no condensados. El aumento de peso del anhídrido del ácido maleico es isopreno. En su caso con destilación del anhídrido del ácido maleico se averigua el mismo por valoración con lejía y se tiene en cuenta.

Este procedimiento da valores mas bajos que los empleados por Baussett y Williams, de manera que el resultado obtenido por el nuevo procedimiento es mayor que el que puede obtenerse comparando los números anteriores y los actuales.

-o- N O T A -o-

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

15 1º - Un procedimiento para obtener isopreno por destilación de caucho o gutapercha, balata u otros hidrocarburos similares, naturales o sintéticos, altamente polímeros, parafínicos u olefínicos con moléculas básicas compuestas de 5 átomos de C o mezclas de estos hidrocarburos altamente polímeros; 20 caracterizado porque dicha sustancia se pone por calentamiento en forma de productos gaseosos, después los gases producidos se descomponen más aún (se someten a cracking) poniéndolos

165599



a una temperatura más alta de la que se emplea para su producción, y condensándolos luego, después de lo cual se obtiene isopreno del destilado por fraccionamiento.

5 2º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado porque el cracking se realiza con la cooperación de un catalizador.

3º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 2º., caracterizado porque como catalizador se emplea níquel.

10 4º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 3º., caracterizado porque como catalizador se emplea una mezcla de níquel y cobre.

5º - Un procedimiento según se reivindica en uno o más de los puntos anteriores, caracterizado porque se trabaja a presión reducida.

15 6º - Un procedimiento según se reivindica en uno o más de los puntos anteriores, caracterizado porque la destilación, el cracking, o una y otro, tienen lugar haciendo pasar un gas de dilución.

20 7º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque el material de partida es un producto vulcanizado de la clase mencionada.

8º - Un procedimiento para obtener isopreno por destilación de caucho.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria cons-

165599.5



ta de doce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 15 ABR. 1944

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder