

240825

240825



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA

a favor de

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, DES CARBURANTS ET LU
BRIFIANTS, Sociedad de nacionalidad francesa, resi
dente en París (16e), Francia, 2 rue de Lubeck,

p o r

"UN PROCEDIMIENTO SELECTIVO DE FABRICACION DEL 4,4
DIMETILMETADIOXANO".

Inventores: Fernand Coussebant y Michel Hellín, am
bos de nacionalidad francesa.

Prioridad: De la solicitud francesa PV. 734.679,
del 22 de marzo de 1957.

240825



5 La presente invención, debida a los trabajos de los Srs. Hellín y Coussemant, tiene por objeto un procedimiento que permite fabricar selectivamente el 4,4 dimetilmetadioxano por reacción de una mezcla de hidrocarburos - que posean un número de átomos de carbono inferior a 5 con el formaldehído.

10 Has ahora, el 4,4 dimetilmetadioxano se obtenía principalmente por condensación de isobuteno puro con formaldehído, en presencia o no de hidrocarburos parafínicos - que no intervienen en la reacción. Ahora bien, semejante procedimiento es costoso, pues impone la utilización como materia prima de un producto puro de un costo relativamente elevado.

15 Por otra parte, el tratamiento de mezclas de hidrocarburo que tienen menos de 5 átomos de carbono en la molécula y que contienen además del isobuteno, otras olefinas, no permitía hasta ahora aislar de manera satisfactoria, como producto de la reacción, el 4,4 dimetilmetadioxano.

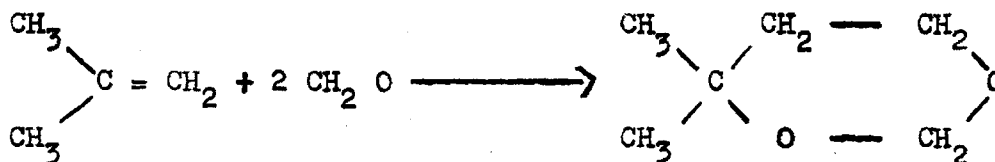
20 En efecto, los dioxanos formados partiendo de olefinas distintas del isobuteno, no podían ser separados en condiciones satisfactorias de 4,4 dimetilmetadioxano, ya sea por destilación o por extracción con solventes. En definitiva, no era posible obtener el 4,4 dimetilmetadioxano con un grado de pureza suficiente haciendo reaccionar
25 una mezcla de hidrocarburos que tengan menos de 5 átomos de carbono en la molécula, conteniendo isobuteno y otras olefinas con el formaldehído, y semejante tratamiento conducía a pérdidas apreciables en formaldehído por condensación de éste con las otras olefinas contenidas en la mezcla.
30



La presente invención permite precisamente remediar este inconveniente asegurando la fabricación del 4,4 dimetilmetadioxano, partiendo de mezclas de hidrocarburos que posean un número de átomos de carbono inferior a 5, que contienen no solamente el isobuteno, sino igualmente otras olefinas y eventualmente hidrocarburos parafínicos.

La reacción se efectúa de forma que sólo el isobuteno contenido en semejante mezcla pueda prácticamente reaccionar con el formaldehído.

Esta reacción se efectúa de acuerdo con el esquema siguiente:



Las reacciones de condensación del formaldehído con las otras olefinas presentes en la mezcla, no conducen, en las condiciones de trabajo consideradas según la presente invención, más que a la formación de cantidades despreciables de dioles y de dioxanos distintos del 4,4 dimetilmetadioxano. Además, podría resultar la formación de alcoholes de una reacción paralela a la de formación de los dioxanos que es igualmente muy débil. La condensación se efectúa en presencia de un ácido mineral fuerte, tal como el ácido sulfúrico o el ácido fosfórico, que obra como catalizador y es utilizado en solución acuosa.

El formaldehído también se emplea generalmente en solución acuosa. Por el término "formaldehído" es preciso comprender, igualmente, sus polímeros tales como el paraformaldehído, cuya utilización permite evitar la dilución del ácido utilizado como catalizador.



La reacción se produce en la fase líquida, comprendiendo el agua, el ácido y el formaldehído.

5 La mezcla de hidrocarburos que se va a tratar se presenta según las temperaturas y presiones utilizadas de acuerdo con la invención sea bajo la forma de un gas que se hace reaccionar dispersándolo por agitación o por cualquier otro medio en la fase líquida, sea bajo la forma líquida a una presión convenientemente determinada, en cuyo caso conviene igualmente asegurar una agitación suficiente. Que la mezcla de hidrocarburos utilizada sea gaseosa o líquida, una parte de ésta se disuelve en la fase acuosa, pero el isobuteno disuelto reacciona prácticamente sólo con el formaldehído, para dar el 4,4 dimetilmetadioxano.

15 En la práctica, las mezclas de hidrocarburos, más interesantes a tratar son las fracciones de cracking C_4 y las fracciones $C_3 + C_4$. Estas fracciones contienen, aparte de los hidrocarburos parafínicos tales como el butano y el isobutano, que no reaccionan, diversas olefinas distintas del isobuteno y particularmente el buteno 1, el buteno 2, el propeno, etc.

20 El tratamiento de tales cargas por el formaldehído da lugar a dos tipos de reacciones concurrentes; las que terminan en la formación de dioxano o de dioles y las que conducen a la formación de alcoholes. Una de las finalidades de la presente invención ha sido determinar las condiciones operatorias que permitan limitar lo más posible la formación de alcohol, por una parte, y por otra parte favorecer al máximo la formación de dioxanos con relación a la de dioles.

25

30



AR. 1955

240825

5 En fin, y esto es un elemento esencial, ha sido probado por los autores de la presente invención que en determinadas condiciones operatorias, las olefinas distintas del isobuteno contenidas en la mezcla de hidrocarburos a tratar, no daba lugar más que a la formación de cantidades extremadamente bajas y prácticamente despreciables de dioxanos distintos del 4,4 dimetilmetadioxano. La conjunción de estas condiciones con las que exige la limitación al mínimo de la formación de alcohol, ha llevado a la determinación de limitaciones rigurosas de los valores a atribuir a las variables operatorias para que el 4,4 dimetilmetadioxano sea prácticamente el único producto de la reacción de una mezcla de hidrocarburos que tengan menos de 5 átomos de carbono en la molécula, conteniendo isobuteno con el formaldehído.

15 Otro objetivo de la presente invención ha sido investigar en los límites antes determinados los valores de las variables operatorias que permitan obtener en un proceso continuo el rendimiento horario óptimo en 4,4 dimetilmetadioxano.

20 El procedimiento, según la invención, consiste en tratar las mezclas de hidrocarburos líquidos o gaseosos que tengan menos de 5 átomos de carbono en la molécula, conteniendo isobuteno, por medio de una solución acuosa de formaldehído y de ácido mineral fuerte en ciertas condiciones precisas.

25 ha sido especialmente determinado que era necesario para limitar lo más posible la proporción de alcohol en los productos de la reacción, utilizar en la solución un exceso de formaldehído con relación a la cantidad estequiométrica necesaria para transformar el isobuteno en 4,4 dimetilmeta-

30

240825



5 dioxano. Conviene, en la práctica, utilizar por lo menos de
dos a cuatro mol de formaldehído en la solución por mol de
isobuteno contenido en el hidrocarburo a tratar. No se tra-
ta con ello, no obstante, más que de un mínimo y es a menu-
do ventajoso utilizar el formaldehído en mucho mayor exceso
del orden de 10 a 100 veces la cantidad estequiométrica. La
10 importancia de este exceso no tiene, por otra parte, ningun-
na influencia sobre el consumo de formaldehído en el curso
de la reacción que se sitúa en las proximidades de 2 moles
de formaldehído por mol de olefina contenida en la mezcla
de hidrocarburos a tratar. Este exceso se mantiene sensi-
blemente constante en el curso de la reacción con la ayuda
de una cantidad de formaldehído equivalente a la que se ha
consumido. En una operación continua esta ayuda puede rea-
15 lizarse en el curso del reciclado de la solución acuosa.

20 La cantidad de agua de la solución acuosa será elegi-
da, según la presente invención, igual en peso de una a 10
veces el peso del formaldehído utilizado; los mejores ren-
dimientos se obtienen utilizando una cantidad de agua de
dos a tres veces el peso del formaldehído. En efecto, una
cantidad demasiado grande de agua daría por resultado fa-
vorecer la formación de mayores cantidades de alcohol butí-
lico terciario y de dioles, y, a la inversa, una canti-
dad demasiado baja de agua se traduciría igualmente en unadis-
25 minución del rendimiento en 4,4 dimetilmetadioxano en bene-
ficio de productos pesados (productos hidroxilados que im-
plican enlaces del tipo C - O - C).

30 En fin, la cantidad de ácido elegido deberá ser utili-
zada, según la presente invención, de manera que correspon-
da a un intervalo de concentraciones límite que se determina

825



5 para cada tipo de ácido en función de su grado de acidez. Se utilizará por ejemplo, cantidades de ácido que representen en peso del 5 al 35% del peso de la solución "agua + formol" si se emplea ácido sulfúrico y del 15 al 75% en peso de la solución si se utiliza el ácido fosfórico.

10 Los límites arriba fijados para la concentración de ácido son imperativos, ya que las concentraciones inferiores a los mínimos indicados no permiten obtener una velocidad de reacción suficiente para que el procedimiento sea explotable en condiciones económicamente rentables y, por otra parte, concentraciones más elevadas que las arriba fijadas como máximas, perjudican considerablemente la selectividad de la obtención del 4,4 dimetilmetadioxano. En efecto, el producto de la reacción no podría ser aislado más que con un rendimiento relativamente bajo, como consecuencia de su descomposición bajo la influencia del ácido.

15 El tratamiento de las mezclas de hidrocarburo que tengan menos de 5 átomos de carbono en la molécula, conteniendo isobuteno, por la solución "agua + formaldehído + ácido" realizada en las condiciones arriba consideradas, se efectúa a una temperatura comprendida entre 10 y 85°C, y, de preferencia, a una temperatura escogida entre 55 y 75°C.

20 Una temperatura demasiado baja perjudicaría notablemente en rendimiento horario en 4,4 dimetilmetadioxano. No se podría tomar en consideración compensar este factor limitativo del rendimiento más que aumentando la concentración en ácido de la solución, pero esta posibilidad no puede ser considerada seriamente, ya que como se ha precisado más arriba, una concentración demasiado fuerte de ácido conduce ulteriormente, después de la separación del producto de la reacción,

25

30

240225



a una descomposición apreciable de este último.

5 Del mismo modo, una temperatura demasiado elevada perjudica a la obtención de un buen rendimiento en 4,4 dimetilmetadioxano, como consecuencia de la carbonación de los productos de la reacción. Generalmente, es interesante proceder a presiones superiores a la presión atmosférica, y particularmente, a presiones parciales de isobuteno, comprendidas entre 1/50 y 15 atmósferas.

10 Se tiene frecuentemente interés en operar a la presión a la cual la mezcla de hidrocarburos tratada según la invención, se licúa en las condiciones de temperatura utilizadas, ya que la velocidad de la reacción aumenta al mismo tiempo que la presión, en tanto que ésta permanece inferior a aquella a la cual se licúa la mezcla de hidrocarburos considerada.

15 Además, conviene advertir que el rendimiento en 4,4 dimetilmetadioxano es susceptible de ser sensiblemente mejorado cuando se disminuye la concentración estacionaria en dioxano en el medio en que se efectúa la reacción, ya sea por extracción con solvente de éste, ya sea por un incremento de la fuerza iónica, ya que el 4,4 dimetilmetadioxano no es más que parcialmente soluble en el agua.

25 La fijación de las diversas condiciones operatorias en los límites más arriba indicados permite determinar la ley de la velocidad de la reacción y, en consecuencia, detener la reacción cuando el isobuteno ha reaccionado prácticamente de manera completa o cuando la proporción de isobuteno que queda por reaccionar con relación a la cantidad inicial de isobuteno en la mezcla a tratar, llega a ser demasiado baja.

30 Se puede, en efecto, en determinados casos, tener inte-

240



5
rés en no proseguir la reacción hasta el agotamiento prácticamente completo del isobuteno, en particular cuando se desea obtener el 4,4 dimetilmetadioxano en estado muy puro. Hay aquí que hacer un compromiso entre la pureza del producto buscado y la utilización más o menos completa de la carga.

10
En la práctica, por otra parte, se comprueba que el 4,4 dimetilmetadioxano, obtenido partiendo de mezclas de hidrocarburos que tengan menos de 5 átomos de carbono en la molécula y conteniendo más del 45 % de isobuteno, no contiene más del 1 al 2,5% de impurezas cuando la reacción se prosigue hasta el agotamiento del 95 al 99,5 % del isobuteno. En el caso de que las mezclas tratadas contengan de
15 un 20 a 45 % de isobuteno, el porcentaje de impurezas contenidas en el 4,4 dimetilmetadioxano producido varía del 1 al 4%, según las mezclas tratadas por un tipo de conversión del 95 por ciento del isobuteno.

20
De manera general, convendrá detener la reacción cuando la casi totalidad del isobuteno haya reaccionado, pues la reacción de las últimas trazas del isobuteno es extremadamente lenta, y va acompañada de reacciones paralelas de olefinas distintas del isobuteno contenidas en la mezcla; los productos de estas reacciones paralelas dejan de ser despreciables con relación al producto de la reacción de las
25 últimas trazas de isobuteno.

30
En el caso de mezclas de hidrocarburo que tengan menos de 5 átomos de carbono en la molécula y conteniendo un 45% de isobuteno, por ejemplo, se puede proseguir la reacción hasta el agotamiento del 99,7 al 99,8 por ciento de éste sin que se produzca formación apreciable de productos de reac-

240825



ción de otras olefinas con el formaldehído y, por consiguiente, con un muy buen rendimiento de 4,4 dimetilmetadioxano.

5 El procedimiento general de fabricación del 4,4 dimetilmetadioxano, partiendo de mezclas de hidrocarburos conteniendo isobuteno y otras olefinas, tal como se describe más arriba, puede ilustrarse por los siguientes ejemplos:

Ejemplo I

Procedimiento de fabricación de 4,4 dimetilmetadioxano partiendo de una mezcla de isobuteno y de buteno 1.

10 Una mezcla de 504 g. de isobuteno (9 moles) y de 504 g. de buteno 1 (9 moles) se somete a tratamiento por barboteo en circuito cerrado por medio de una solución de 1510 g de formal y 519 g de ácido sulfúrico en 3731 g de agua a una temperatura de 60°C y a la presión atmosférica.

15 Se procede a la concentración estacionaria en formaldehído verificando el aporte de formaldehído cada diez minutos aproximadamente para reemplazar el formaldehído consumido en el curso de la reacción. Al cabo de un período de 166 minutos en el curso del cual se han vuelto a añadir 570 g de
20 formaldehído, el 99 por ciento del isobuteno ha reaccionado, produciendo 927 g de 4,4 dimetilmetadioxano de un grado de pureza de 98,4 % lo que corresponde a un rendimiento en producto puro de 87,2 por ciento con relación al isobuteno, y de 82,5 por ciento con relación al formaldehído. La absorción
25 del buteno 1 es prácticamente despreciable (1,55 %) y no da más que 15 g aproximadamente de productos de condensación constituidos principalmente, por el etil 4 metadioxano.

30 Los otros productos de la reacción del isobuteno son: el alcohol butílico terciario (27,5 g), el metil 3 butano diol 1-3 (30,2 g) y residuos pesados (147 g).



Los productos de la reacción se extraen por medio de un solvente hidrocarbonado, como por ejemplo, el ciclohexano, el decahidronaftaleno o el cetano. El 4,4 dimetilmetadioxano se separa de los alcoholes, dioles y productos pesados, formados por destilación;

Ejemplo 2

Procedimiento de fabricación del 4,4 dimetilmetadioxano partiendo de una mezcla de isobuteno y de buteno 2.

Una mezcla de 830 g de isobuteno (14,8 moles) y de 900 g de buteno 2 (16,1 moles) se trata por barboteo en circuito cerrado por medio de una solución de 1505 g de formaldehído y de 1470 g de ácido sulfúrico en 3325 g de agua a una temperatura de 20°C a la presión atmosférica.

Se procede a la concentración estacionaria de formaldehído haciendo la adición de formaldehído cada 10 minutos aproximadamente para reemplazar el formaldehído consumido en el curso de la reacción. Al cabo de un período de 338 minutos durante el cual se habrán añadido así 1000 g de formaldehído, un 99% del isobuteno ha reaccionado, mientras que el buteno 2 no ha reaccionado sino en el orden de 3,8 por ciento. Aun cuando se tenga así una proporción ligeramente mayor en productos de condensación del buteno 2 (principalmente en forma de 4,5 dimetilmetadioxano) que la de los productos de condensación del buteno 1, en el ejemplo 1, los rendimientos en productos de condensación del isobuteno son, en todos los aspectos, comparables a los del ejemplo 1.

Después de la extracción de estos productos por un solvente hidrocarbonado, el 4,4 dimetilmetadioxano separado por destilación, se obtiene con un grado de pureza del 96%.

240825



Ejemplo 3

Procedimiento de fabricación del 4,4 dimetilmetadioxano partiendo de una porción C₄ de cracking de gasoil en la fase vapor.

5 El análisis físico por el método infrarrojo y la cromatografía en fase vapor ha permitido determinar la composición del corte de cracking tratado, que es la siguiente:

<u>Hidrocarburos</u>	<u>Por ciento en peso</u>
n- butano e isobutano	12
isobuteno	25
buteno 1	31
Buteno 2	30
hidrocarburos C ₃ y C ₅	<u>2</u>
	Total 100
	=====

10

15

Se tratan 5 kgs. del corte de craking considerada por medio de una solución de 2040 g de formaldehido y de 1980 g de ácido sulfúrico en 4480 g de agua a una temperatura de 60°C en autoclave a una presión de 7 kgs/cm² aproximadamente.

20

Se dispersan las dos fases líquidas, agitando fuertemente el autoclave en el cual se habrá montado un dispositivo que permita hacer la adición de formaldehido a medida que éste se va consumiendo, de forma que se mantenga una concentración estacionaria de este último en el autoclave. En la práctica, la concentración de formaldehido se reajustará a intervalos de tiempo regulares, por ejemplo cada diez minutos aproximadamente. Al cabo de un período de 85 minutos en el curso del cual se han añadido de este modo 1460 g de formaldehido, el 99 por ciento del isobuteno ha reaccionado, mientras que el buteno 1 no ha reaccionado j más que en el orden de 2,9 y

25

240825



1,5 % respectivamente.

5 Los productos de la reacción se extraen con ciclohexano. Se separan después por destilación 2.320 g. de 4,4 dimetiltetradioxano de un grado de pureza del 95%; las impurezas están esencialmente constituidas por el 4,5 dimetiltetradioxano y el 4 etiltetradioxano. El rendimiento en 4,4 dimetiltetradioxano puro es, pues, del 86 % con relación al isobuteno que haya reaccionado.

10 Conviene destacar que es aun posible mejorar la pureza del 4,4 dimetiltetradioxano obtenido mediante la aceptación de un tipo más bajo de conversión del isobuteno.

15 Es así que, en el caso del ejemplo 1, se puede obtener el 4,4 dimetiltetradioxano con un grado de pureza de 99,2 %, si se consiente una pérdida del 10% del isobuteno (transformación del 90 por ciento del isobuteno contenido en la mezcla). Además, en este caso, la duración de la reacción se reduce a 96 minutos.

20 Del mismo modo, en el caso del ejemplo 2, el 4,4 dimetiltetradioxano puede obtenerse con un grado de pureza de 97,8% si no se hace reaccionar más que el 90% del isobuteno; además, la duración de la reacción se reduce a 192 minutos.

25 Finalmente en el caso del ejemplo 3, el grado de pureza del 4,4 dimetiltetradioxano y la duración de la reacción se da en función del porcentaje de isobuteno absorbido, en la tabla siguiente:



<u>Porcentaje de isobuteno absorbido</u>	<u>Duración de la reacción (minutos)</u>	<u>Grado de pureza del 4,4 dimetilmetadioxano</u>
72	26	98,0%
84	36	97,7%
88	42	97,2%
92,5	50	96,5%
96	60	96,0%

Esta tabla muestra que se puede, eligiendo las condiciones operatorias dentro de los límites fijados en el ámbito de la presente invención, por una parte, y operando sobre la duración de la reacción para limitar el tipo de conversión del isobuteno, por otra, obtener a voluntad el 4,4 dimetilmetadioxano con el grado de pureza deseado.

Los ejemplos dados más arriba tienen solamente carácter puramente ilustrativo, y el procedimiento general de fabricación del 4,4 dimetilmetadioxano tal como ha sido descrito precedentemente, se aplica con el mismo éxito en el tratamiento de todas las mezclas de hidrocarburos que tengan menos de 5 átomos de carbono en la molécula conteniendo isobuteno y otras olefinas, cualesquiera que sean las proporciones respectivas de los elementos constituyentes de estas mezclas.

NOTA

En resumen: La patente de invención que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones que siguen:

1ª.- "Un procedimiento selectivo de fabricación del 4,4 dimetilmetadioxano", caracterizado porque se parte de una mezcla de hidrocarburos que tengan menos de 5 átomos de carbono en la molécula, conteniendo isobuteno y otras olefinas; este procedimiento se caracteriza, además, porque se hace

240825



5 reaccionar la mezcla de hidrocarburos considerada con una
solución acuosa de formaldehído y de ácido mineral fuerte,
constituído por formaldehído a razón de más de 2 moles por
mol de isobuteno contenido en la mezcla de hidrocarburos a
10 tratar, por agua en cantidad igual en peso de una a diez ve
ces el peso del formaldehído y por una cantidad de ácido mi
neral fuerte determinada en función del grado de acidez de
éste, el tratamiento se efectúa a una temperatura compendi
da entre 10 y 85°C y, preferentemente, entre 55 y 75°C, a
una presión tal que la presión parcial del isobuteno conte
nido en la mezcla est, compendida entre 1,50 y 15 atmósfe
ras, pudiendo fijarse a voluntad el grado de pureza del 4,4
dimetilmetadioxano por el ajuste de la duración de la reac
ción.

15 2º.- "Un procedimiento selectivo de fabricación del 4,4
dimetilmetadioxano", según reivindicación 1ª, caracterizado
porque utiliza como ácido en la solución acuosa el ácido sul
fúrico en una cantidad de 5 a 35% del peso de la solución
acuosa del formaldehído.

20 3º.- "Un procedimiento selectivo de fabricación del 4,4
dimetilmetadioxano", según reivindicación 1ª, caracterizado
porque utiliza como ácido en la solución acuosa el ácido fos
fórico en una cantidad de 15 a 75% del peso de la solución
acuosa de formaldehído.

25 4º.- Se reivindica, por último, como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de invención que se solicita: "UN
PROCEDIMIENTO SELECTIVO DE FABRICACION DE 4,4 DIMETILMETADIO
XANO".

30 todo conforme queda descrito en la presente memoria, que
consta de quince páginas escritas a máquina y dibujos adjuntos.

Madrid, 18 de marzo de 1958

ALEJO GARCIA

AÑO 1958

Expediente núm.



240825

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por 20 años, en España

a favor de

INSTITUT FRANCAIS DU PÉTROLE, DES CARBURANTS ET de nacionalidad
LUBRIFIANTS
francesa domiciliado en París (16e) Francia

calle de 2 rue de Mubeck núm.

por:

UN PROCEDIMIENTO SELECTIVO DE FABRICACION DEL 4.4 DIMETILME
TADIOXANO.

Nº 6321

Agente Sr. UNGRIA