



252337

252337

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a favor del
Institut Français du Pétrole, des Carburants et Lubrifiants, -
Entidad francesa, residente en 2 rue de Lubeck - PARIS (XVIIe) -
(Francia), por

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ISOPRENO"

Michel Hellin
Fernand Coussemant
INVENTORES: Daniel Lumbroso
Jean-Pierre Servaud
Marcel Alexandre } de nacionalidad francesa.

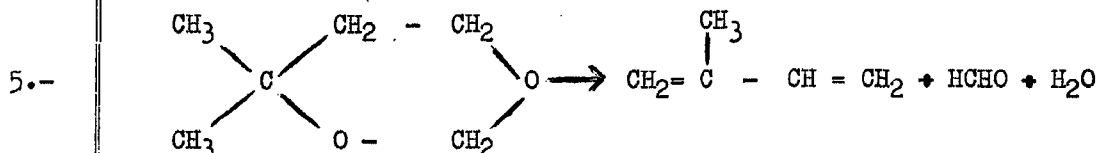
PRIORIDADES: Francesa, P.V.775.525 del 29-9-1958
" P.V.794.519 " 13-5-1959

—ooOoo—



252337

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de isopreno por descomposición catalítica del 4,4-dimetilmetadioxano, según la siguiente reacción:



10.- Hasta ahora el 4,4-dimetilmetadioxano era un producto de un elevado precio de costo que, por eso, apenas se había empleado como materia prima de un procedimiento de fabricación industrial del isopreno. No obstante, ahora es posible obtener económicamente el 4,4-dimetilmetadioxano según un procedimiento debido a los trabajos de algunos de los autores de la presente invención y descrito en la solicitud de patente francesa depositada el 22 de marzo de 1957 bajo el título "Procédé sélectif de fabrication du 4,4-diméthylmétadioxane par réaction de mélanges d'hydrocarbures possédant un nombre d'atomes de carbone inférieur à cinq avec du formaldéhyde" ("Procedimiento selectivo de fabricación del 4,4-dimetilmetadioxano por reacción de mezclas de hidrocarburos que poseen un número de átomos de carbono inferior a cinco, con formaldehído") y en la adición correspondiente depositada el 30 de julio de 1958.

20.- La fabricación de isopreno a partir del 4,4-dimetilmetadioxano reviste pues actualmente una importancia económica considerablemente incrementada. Pero a fin de que esta fabricación resulte rentable conviene que el rendimiento final en isopreno (y en formaldehído) con relación al 4,4-dimetilmetadioxano empleado sea suficientemente elevado. Es, pues, esencial limitar las reacciones secundarias de transformación del 4,4-dimetilmetadioxano en isobuteno, 3-metilbutano-1,3-diol y productos pesados, así como las reacciones de resinificación del isopreno y del formaldehído formados, que conducen a la formación de un depósito de carbono sobre el catalizador y hacen ne-

25.-

30.-

252337



cesarias unas frecuentes regeneraciones de este último.

Los procedimientos propuestos hasta ahora no permiten obtener una selectividad suficiente para asegurar la rentabilidad de una fabricación industrial del isopreno a partir del 4,4-dimetilmeta dioxano. En los procedimientos en fase líquida por ejemplo, la se—
lectividad de la reacción es generalmente mediocre y la realización difícil, debido por una parte a la necesidad de asegurar un contacto suficiente entre el catalizador y el 4,4-dimetilmetadioxano, y por otra parte a la precisión de eliminar rápidamente los productos de la reacción del medio reactivo para evitar su deterioro. En los procedimientos en fase vapor los catalizadores propuestos no presentan generalmente todas las cualidades deseables; tienen particularmente una selectividad insuficiente y no permiten obtener los máximos grados de transformación buscados.

Los autores de la presente invención han descubierto un nuevo procedimiento de fabricación del isopreno en fase vapor que no presenta esos inconvenientes. Este procedimiento se caracteriza esencialmente por el hecho de que el 4,4-dimetilmetadioxano pasa en fase vapor, en condiciones bien determinadas, sobre un catalizador constituido por un soporte tal como se define más adelante e impregnado de una cantidad conveniente de ácido fosfórico.

El soporte utilizado según el procedimiento de la invención debe responder a las siguientes condiciones:

1. No presentar acidez propia.
2. Tener una superficie específica (medida por ejemplo con el aparato de Brunauer, Emmett y Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309, 1938) que no rebase los 100 m²/g y preferentemente inferior a 20 m²/g.

3. No reaccionar, o hacerlo sólo muy débilmente, con el ácido fosfórico, a fin de no provocar una disminución apreciable del

252337



contenido en ácido fosfórico libre durante un período relativamente largo. Esta condición no excluye la posibilidad de una adsorción física o incluso química del ácido sobre el soporte.

5.- A fin de facilitar la realización o puesta en práctica de estos soportes, se retendrá preferentemente entre ellos a los que conserven a temperaturas elevadas, del orden de 300 a 500°C. por ejemplo, el estado físico y químico que posean a la temperatura ordinaria.

10.- La condición según la cual el soporte no debe presentar acidez propia es esencial, ya que una actividad tal perjudica la selectividad de la reacción de descomposición del 4,4-dimetilmetadioxano en isopreno.

15.- La segunda condición relativa a la superficie específica, es igualmente imperativa, aunque la selección según la invención de soportes de escasa superficie específica parezca poco lógica a la luz de los conocimientos actuales en este terreno, según los cuales los catalizadores de fuerte superficie específica son preferidos por su mayor actividad catalítica.

20.- Los autores de la presente invención han descubierto que, contrariamente a lo que cabría esperar, sólo los soportes de débil superficie específica, desprovistos por otra parte de toda actividad catalítica propia, permiten realizar la descomposición del 4,4-dimetilmetadioxano, cuando están impregnados de ácido fosfórico, con una elevada selectividad y un excelente rendimiento en isopreno y en formol.

25.- Estas dos condiciones implican una inercia catalítica total de los soportes. Los ensayos efectuados con estos últimos, utilizados solos, ponen de evidencia esa inercia.

30.- Los soportes que no responden a esas condiciones de inercia frente a los constitutivos de la mezcla reactiva no permiten, en efecto, obtener una conversión satisfactoria del 4,4-dimetilmetadio-

252337



xano en isopreno, debido a su mala selectividad. Las silicoalúminas por ejemplo, que presentan una acidez propia, poseen una actividad catalítica malísima, favoreciendo numerosas reacciones secundarias que perjudican la selectividad de la transformación perseguida.

- 5.- Y es así como haciendo pasar, a una temperatura de 280°C, una mezcla de 900 g de 4,4-dimetilmetadioxano y 910 g de agua sobre un catalizador constituido por 304 g de silicoalúminas sintéticas, la velocidad de inyección de cada líquido siendo en frío de 0,12 litro/hora, no ha sido posible obtener más que 81,2 g de isopreno, 150 g de isobuteno, 32,8 g de pentenos, 58 g de formol y 305 g de 4,4-dimetilmetadioxano no transformado, alcanzando el depósito sobre el catalizador 120 g. El peso del isopreno recuperado no representa más que un rendimiento gramo-molecular del 23,3% con relación al 4,4-dimetilmetadioxano transformado.

- 10.-
15.- Igualmente, la utilización de un soporte de gran superficie específica que no posea acidez propia, tal como el carbón activo, no da ya buenos resultados por el hecho de la actividad catalítica propia de ese soporte.

- 20.- Así, sustituyendo en el ensayo precedente las silicoalúminas por 170 g de carbón activo de superficie específica igual a 1100 m²/g aproximadamente, no ha sido posible obtener más que 62,7 g de isopreno, 73,4 g de isobuteno, 61,2 g de pentenos, 77 g de formol y 475 g de 4,4-dimetilmetadioxano no transformado, alcanzando el depósito sobre el catalizador 70 g. Los 62,7 g de isopreno no representan más que un rendimiento gramo-molecular de 25,2% con relación al 4,4-dimetilmetadioxano transformado.

- 25.-
30.- Por los ejemplos precedentes es evidente igualmente que la utilización de los soportes que no respondan a las condiciones impuestas antes no permite obtener rendimientos satisfactorios en formol, importante factor en la rentabilidad del procedimiento.

252337



5.- El rendimiento en formol puede expresarse de diversas maneras, teniendo en cuenta que las reacciones principales que se producen dan lugar respectivamente a una molécula-gramo (formación de isopreno) o dos moléculas-gramo (formación de isobuteno) de formol, o bien no proporcionan nada de éste (formación de pentenos). El rendimiento bruto (P_1) en formol, definido como la relación molecular del formol obtenido y el 4,4-dimetilmetadioxano transformado, sólo es del 37,7% con las silicoalúminas y del 70,4% con el carbón activo. Este rendimiento en formol puede expresarse de forma más satisfactoria por

10.- la fórmula siguiente, en la que las cantidades de cada sustancia están expresadas en moléculas-gramo:

$$P_2 = 100 \times T \times \frac{\text{formol obtenido}}{\text{formol teórico}}$$

15.- En esta fórmula, T representa el grado de transformación del 4,4-dimetilmetadioxano en formol, es decir la relación molecular del 4,4-dimetilmetadioxano empleado en reacciones que proporcionan formol, con el 4,4-dimetilmetadioxano transformado, o sea despreciando las pérdidas en isobuteno e isopreno:

20.-
$$T = \frac{\text{isobuteno} + \text{isopreno}}{4,4\text{-dimetilmetadioxano transformado}}$$

En las mismas condiciones el formol teórico es igual a (2 isobuteno + isopreno).

De donde:

25.-
$$P_2 = 100 \times \frac{(\text{isobuteno} + \text{isopreno})}{4,4\text{dimetilmetadioxano}} \times \frac{\text{formol obtenido}}{(2 \text{ isobuteno} + \text{isopreno})}$$

Así expresado, el rendimiento en formol no alcanza más que el 22,3% con las silicoalúminas y el 44,2% con el carbón activo.

30.- Los autores de la presente invención han descubierto además que la impregnación por medio de ácido fosfórico de los soportes precedentes no permitía remediar sensiblemente sus defectos. Así, el

252337



6 SEP 1954

carbón activo impregnado de ácido fosfórico no permite obtener rendimientos satisfactorios en isopreno y formol debido a su actividad catalítica propia.

- 5.- Como queda dicho, el catalizador utilizado en el procedimiento de la invención debe presentar una acidez de superficie obtenida por asociación de ácido fosfórico y expresada, por ejemplo, por el porcentaje en peso de este ácido con relación al peso total de la asociación ácido + soporte. Esta acidez debe estar comprendida entre límites bien determinados y fijarse según el soporte utilizado en
- 10.- función de su superficie específica. Un contenido demasiado débil en ácido no permite obtener grados de transformación suficientes para asegurar la rentabilidad del procedimiento. Un contenido excesivamente elevado favorece las reacciones secundarias y la carbonización sin que la mejora del grado de transformación permita compensar estas pérdidas.
- 15.- Las condiciones óptimas de acidez son así determinadas para cada catalizador, teniendo en cuenta esos límites.

- 20.- La lana de vidrio, por ejemplo, es impregnada con un peso de ácido generalmente comprendido entre 5 y 60% del peso total final de la asociación después del secado en la estufa a 280°C., y preferentemente entre el 25 y el 35%. Para el carburo de silicio se utilizará igualmente del 5 al 60% de ácido fosfórico y preferentemente del 10 al 30%, mientras que con el cuarzo, los contenidos en ácido fosfórico que permiten obtener los mejores rendimientos están comprendidos generalmente entre el 0,3 y el 5% y preferentemente entre el 1 y el
- 25.- 2,5%. Dichos límites, sin embargo, podrán rebajarse en el caso de utilizarse un catalizador fluidizado o en expansión. Así, por ejemplo, con el carburo de silicio o el cuarzo fluidificado los mejores resultados se obtienen con contenidos de ácido comprendidos entre 0,5 y 5% aproximadamente.

- 30.- Los límites indicados para los soportes precedentes no son

252337



- evidentemente válidos más que si responden a la condición de superficies específica antes indicada, como ocurre con las muestras que fácilmente se encuentran en el comercio. Más adelante se verán, en los desarrollos relativos a la puesta en práctica de los catalizadores, algunos ejemplos de soportes que responden a esas condiciones.
- 5.- Entre los catalizadores antes definidos, algunos poseen una fuerte resistencia mecánica y térmica, pudiendo ser regenerados fácilmente, lo que les asegura una duración extremadamente larga.
- Tal es particularmente el caso del cuarzo, por ejemplo en forma de arena silíceo o de gres, del carburo de silicio, del rutilo y de la piedra pómez impregnados de ácido fosfórico.
- 10.- Aunque de débil resistencia mecánica y térmica, lo que complica su eventual regeneración, la lana de vidrio constituye igualmente uno de los soportes preferidos de la invención, dada la elevadísima actividad catalítica de las asociaciones binarias "lana de vidrio-ácido fosfórico".
- 15.- En efecto, la cantidad de 4,4-dimetilmetadioxano transformada en isopreno por unidad de peso de lana de vidrio fosfórico es unas diez veces superior a la que se puede transformar con cuarzo, carburo de silicio, rutilo y piedra pómez fosfóricos por ejemplo, y como el coste del catalizador no representa entonces más que una escasa parte del precio de coste del isopreno, no resulta ya económico regenerarlo.
- 20.- La puesta en práctica de las diversas asociaciones binarias de la invención es particularmente fácil.
- 25.- Los soportes se emplean generalmente o bien en forma de pastillas o bien en forma de granos. Se pueden utilizar por ejemplo pastillas de carburo de silicio de 6 mm de diámetro y de altura, pastillas de rutilo de 3 x 3 mm, piedra pómez comercial del grosor de un grano de trigo por término medio o granos de cuarzo de un diámetro
- 30.-

252337



medio comprendido entre 0,5 y 2,5 mm.

Para efectuar los depósitos de ácido fosfórico sobre el soporte, se puede sumergir éste por ejemplo en soluciones acuosas de ácido fosfórico de diferentes concentraciones, según las necesidades.

- 5.- En el caso de pastillas macroporosas, como las de carburo de silicio por ejemplo, puede ser conveniente operar en vacío para facilitar la impregnación por el ácido. La inmersión va seguida de un secado prolongado en la estufa a 280°C por ejemplo. También podrían utilizarse otros procedimientos de impregnación, tales por ejemplo como la pulverización.
- 10.-

En presencia de los catalizadores de la invención, las condiciones operatorias del procedimiento de descomposición en fase vapor del 4,4-dimetilmetadioxano se han fijado de manera que se obtengan rendimientos de peso y tiempo máximos en isopreno y en formaldehído con relación al 4,4-dimetilmetadioxano consumido.

- 15.-
- Las temperaturas correspondientes a una velocidad de transformación satisfactoria del 4,4-dimetilmetadioxano deben ser superiores a 200°C a la presión atmosférica. Según la invención se mantienen preferentemente las temperaturas comprendidas entre 250 y 280°C. Conviene, de modo imperativo, no rebasar una temperatura de 300°C, pues se produce entonces una descomposición del formaldehído producido. Así, el rendimiento en formaldehído puede alcanzar, a 270°C, un 95% del rendimiento teórico, mientras que a igualdad de circunstancias ese rendimiento queda reducido a menos del 50% cuando la temperatura sobrepasa los 300°C.
- 20.-
- 25.-

Se puede proceder sin gran inconveniente a presión reducida, pero en la práctica se opera a la presión atmosférica por razones de comodidad. Por otra parte, es igualmente posible utilizar presiones superiores, que alcancen por ejemplo hasta 5 kg/cm².

- 30.- Se hace pasar 4,4-dimetilmetadioxano vaporizado a través

252337



- 5.- del lecho catalítico con una velocidad espacial elegida, para cada temperatura y según el catalizador utilizado, en función del grado de transformación deseado. Generalmente es preferible limitar ese grado de transformación a un valor inferior al 90% y con preferencia próximo al 60%, a fin de reducir las reacciones de resinificación del isopreno y el formol. Tales reacciones son en efecto doblemente desventajosas, ya que reducen los rendimientos en isopreno y en formol por una parte, teniendo por efecto el desactivar el catalizador por otra parte. Esta limitación voluntaria del grado de transformación no presenta grave inconveniente en un procedimiento de funcionamiento continuo, pudiendo ser muy elevados los rendimientos finales en isobuteno y formaldehído con relación al 4,4-dimetilmetadioxano, debido a la posibilidad de someter a nuevo ciclo el 4,4-dimetilmetadioxano que no haya reaccionado. Esta limitación del grado de transformación puede efectuarse por ejemplo disminuyendo la temperatura o aumentando la velocidad espacial de la mezcla reactiva en el reactor (disminución del tiempo de contacto con el catalizador). Conviene sin embargo limitar esta velocidad a un valor tal que el ácido fosfórico no sea prácticamente arrastrado.
- 10.-
- 15.-
- 20.- En general, a los grados de transformación comprendidos entre el 80 y el 30% corresponden las velocidades espaciales siguientes, expresadas en litro/hora/litro de catalizador:
- | | |
|------------|----------------------------|
| 0,1 a 1 | para el carburo de silicio |
| 0,2 a 2 | para la lana de vidrio |
| 0,2 a 3 | para el cuarzo |
| y 0,06 a 1 | para el rutilo. |
- 25.-
- 30.- Siempre con el fin de reducir las reacciones de resinificación del isopreno, conviene además diluir el 4,4-dimetilmetadioxano con gases o vapores inertes tales como el nitrógeno, vapor de agua o los hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos, principalmente parafí-

252337



26 SEP 1938

nicos o nafténicos gaseosos o vaporizados, fácilmente separables por destilación del isopreno, tales como las mezclas de hidrocarburos provenientes de unidades de fabricación de 4,4-dimetilmetadioxano funcionando según el procedimiento antes mencionado.

- 5.- Se puede tratar incluso, según el procedimiento de la presente invención, la fracción volátil (hirviendo por ejemplo por debajo de 200°C a la presión atmosférica) de la fase orgánica proveniente de un reactor de fabricación de 4,4-dimetilmetadioxano alimentado por medio de isobuteno y otros hidrocarburos, y más particularmente
- 10.- por medio de un corte C₄ de refinería. Los productos que no son hidrocarburos, presentes en la citada fase orgánica, tales por ejemplo como el alcohol butílico terciario, el 4,5-dimetilmetadioxano proveniente de la condensación del formol con el tubeno-2 y productos más pesados, tales como el 3-metil-1,3-butanodiol, se descomponen al mismo tiempo
- 15.- que el 4,4-dimetilmetadioxano y permiten recoger una cantidad suplementaria de isopreno y formol, así como algo de isobuteno, que es sometido a nuevo ciclo.

- 20.- El grado de transformación, que resulta en general para un catalizador determinado de los valores adoptados para la temperatura y la velocidad espacial del 4,4-dimetilmetadioxano, apenas es modificado por esta inyección. Conviene no obstante no diluir demasiado la carga, pues ello daría lugar a un consumo suplementario e inútil de calor. En la práctica, cuando se utiliza vapor de agua como diluyente, la proporción gramo-molecular de agua en la carga total se elige
- 25.- generalmente entre el 30 y el 95%.

- 30.- La puesta en práctica del procedimiento según la invención puede efectuarse por ejemplo en uno o varios reactores de lecho fijo funcionando continuamente en ciclo producción-regeneración. El catalizador puede regenerarse periódicamente cada vez que se aprecia un señalado debilitamiento de su actividad. La regeneración puede efec-

252337



tuarse por reimpregnación con ácido fosfórico, que devuelve al catalizador su actividad inicial.

5.- Pero esta reimpregnación no elimina los depósitos sobre el catalizador, los cuales peligran a la larga de convertirse en perjudiciales para la actividad de este último. Puede ser pues conveniente eliminarlos periódicamente después de varias reimpregnaciones sucesivas, quemándolos por ejemplo al aire a una temperatura del orden de 400 a 500°C durante unas horas; el catalizador, después de la reimpregnación con ácido fosfórico, es reintegrado a un nuevo ciclo de producción.

10.- La mezcla gaseosa trasegada a la salida del reactor es fraccionada sometiéndola por ejemplo a una destilación o a una extracción selectiva por disolvente; esto permite obtener separadamente el isobuteno, el isopropeno, la solución acuosa de formaldehído y los productos pesados de condensación, así como el 4,4-dimetilmetadioxano que no haya reaccionado, siendo sometido este último a nuevo ciclo en el reactor.

15.- La separación de los diversos productos de la reacción puede efectuarse ventajosamente como sigue: los vapores que salen del reactor son condensados y el líquido resultante de ello es admitido en un decantador. La capa superior que constituye la fase orgánica sirve para alimentar una unidad de destilación donde se recogen separadamente el isopreno, vestigios de isobuteno, el 4,4-dimetilmetadioxano que se somete a nuevo ciclo en el reactor, así como una escasa cantidad de residuos pesados. La fase acuosa que constituye la capa inferior de líquido, obtenida en el decantador, es tratada en una segunda columna de fraccionamiento donde se recoge en primer lugar un heteroazeotropo 4,4-dimetilmetadioxano-agua que se condensa y de donde se prepara por simple decantación la mayor parte del 4,4-dimetilmetadioxano, que es sometido de nuevo a ciclo para servir a la alimentación del reactor,

20.-

25.-

30.-

252337 2.º



- 5.- mientras que la capa acuosa que contiene todavía un poco de 4,4-dimetilmetadioxano en solución es enviada de nuevo a la columna de fraccionamiento. En el fondo de la columna se recoge una solución acuosa diluída de formol, que puede concentrarse por ejemplo mediante destilación a presión y someterse a nuevo ciclo ya sea tal como se encuentra o bien después de la conversión del formol en trioximetileno por ejemplo, en una unidad de fabricación del 4,4-dimetilmetadioxano a partir de isobuteno que funcione según el procedimiento descrito en la solicitud de patente depositada el 22 de marzo de 1957 bajo el título
- 10.- "Procedimiento selectivo de fabricación del 4,4-dimetilmetadioxano por reacción de mezclas de hidrocarburos que poseen un número de átomos de carbono inferior a cinco, con formaldehído" y en la adición correspondiente depositada el 30 de julio de 1958.

- 15.- El isopreno y el isobuteno formados, así como el 4,4-dimetilmetadioxano no transformado, pueden recuperarse igualmente por extracción selectiva mediante disolventes inertes fácilmente separables por destilación. Estos disolventes están ventajosamente constituidos por hidrocarburos o mezclas de ellos, principalmente parafínicos o nafténicos, que contienen por lo menos 4 átomos de carbono y son fácilmente separables del isopreno por destilación. La mezcla gaseosa que sale del reactor es extraída entonces por medio de un disolvente así. La solución orgánica obtenida es destilada y se recoge separadamente el isopreno, vestigios de isobuteno, el disolvente y, finalmente, el 4,4-dimetilmetadioxano, siendo sometido éste a nuevo ciclo en el reactor.
- 20.-
- 25.- La fase acuosa que contiene el formol es concentrada a presión a fin de poderse utilizar de nuevo en el procedimiento de fabricación del 4,4-dimetilmetadioxano antes mencionado.

- 30.- Gracias a la utilización de los catalizadores de la invención en las condiciones operatorias antes definidas, es posible obtener rendimientos moleculares del 90% en isopreno y del 95% en formal-

252337



dehído con relación al 4,4-dimetilmetadioxano transformado, sin rebasar un rendimiento del 5% en isobuteno con relación al 4,4-dimetilmetadioxano.

5.- Mediante la puesta en práctica de nuevos dispositivos, se podrá obtener el isópreno y el formaldehído con un grado de conversión un rendimiento y una selectividad todavía mayores. Además, la utilización de algunos de estos perfeccionamientos facilita la realización continua del referido procedimiento.

10.- El primer perfeccionamiento consiste en remover la masa catalítica de manera periódica o permanente. Esto permite en efecto, para una misma cantidad de catalizador, ya sea elevar el grado de transformación a igual consumo de reactivo, ya sea aumentar el consumo de reactivo a igual grado de transformación. En ciertas condiciones particularmente favorables de agitación, a igual peso de catalizador, ha sido posible duplicar a la vez el grado de transformación y el consumo horario de los vapores, lo que permite multiplicar por cuatro la producción horaria de isopreno anteriormente obtenida.

15.- Además se mantiene así el catalizador a un nivel de actividad elevado durante un tiempo sensiblemente mayor que utilizando un lecho fijo.

20.- La obtención de tales resultados mediante la utilización de elementos puramente mecánicos es inesperada, ya que hasta ahora solamente las operaciones de regeneración tales como la calcinación, la reimpregnación u otros procedimientos químicos permitían obtener esos resultados. Una tentativa de explicación consistente en suponer que cuando se dispone el catalizador en lecho fijo, se forma al cabo de un tiempo más o menos largo unas trayectorias preferentes para la corriente gaseosa. Estos pasos preferentes, que pueden obedecer a desplazamientos de granos o a depósitos, conducirían a poner fuera de circuito una parte del catalizador. Mediante una agitación periódica o perma

25.-

30.-



25297

nente, se destruirían esos pasos preferentes de tal manera que la masa total del catalizador estaría en condiciones de actuar en la reacción.

Los autores de la presente invención no pretenden, sin embargo, limitar el alcance de su invención con cualquier explicación del fenómeno que han comprobado.

5.-

Como se ha indicado anteriormente, el desplazamiento de los granos puede ser periódico o permanente, pero en el primer caso no es conveniente espaciar exageradamente las agitaciones sucesivas del catalizador, constituyendo generalmente el máximo una periodicidad del orden de 3 a 5 horas. Evidentemente es posible remover el catalizador más a menudo e incluso hacerlo permanentemente, presentando esta solución la ventaja de una mayor regularidad de funcionamiento del catalizador. De manera general, la agitación debe ser tanto más eficaz cuanto más largo sea el período que separa dos operaciones sucesivas.

10.-

15.-

Puede utilizarse cualquier dispositivo conocido de agitación, ofreciéndose las siguientes soluciones sólo a modo de ejemplo sin carácter limitativo.

20.-

Una primera solución consiste en colocar en el interior de una cámara de catálisis horizontal, que contiene una serie de pasos zigzagueantes, un árbol sustentando unos tambores y girando en el eje del reactor. Conviene en este caso dejar un espacio vacío en la parte superior del reactor para permitir la caída de las partículas de catalizador.

25.-

La figura 1 ofrece, a modo de ejemplo no limitativo, una representación de tal dispositivo. El reactor horizontal fijo A que contiene los pasos en zigzag B₁, B₂, B₃ y B₄, está lleno de catalizador hasta el nivel C; el catalizador es atravesado por la corriente gaseosa que llega por la canalización D y vuelve a salir por la canalización E. Un agitador compuesto de un árbol F que sustenta los tambores G₁, G₂, G₃, G₄ y G₅ gira lentamente (5 a 20 vueltas por hora),

30.-

252337



20 SEP 1950

lo que tiene por efecto el desplazar periódicamente los granos unos respecto a otros.

5.- Un segundo modo de realización consiste en hacer circular de manera continua el catalizador contenido en un reactor vertical, constituyendo así un lecho móvil. El catalizador es trasegado a la base del reactor y la cantidad retirada se regula con ayuda de dispositivos mecánicos tales como un tornillo de Arquímedes o rejilla móvil. Se le sube a la parte superior del reactor por medio de dispositivos clásicos tales como una cadena de cojinetes o una corriente gaseosa a gran velocidad. El catalizador desciende a la cámara de catálisis por su propio peso. La importancia de la agitación que se efectúa en el momento de la subida es función de la velocidad de circulación del catalizador.

10.- La figura 2 ofrece un ejemplo de reactor de este tipo. Una cámara catafítica A es alimentada con reactivo por una canalización B, saliendo los productos de la reacción por una canalización C. El catalizador circula por A de arriba abajo; se introduce por el conducto D y sale por el conducto E, permitiendo su elevación un elevador F.

15.- Una tercera solución consiste en agitar continuamente el catalizador por medio de la corriente gaseosa que contiene el reactivo. Según la velocidad de los gases, se obtendrá o bien un simple desplazamiento de las partículas unas respecto a otras (lecho en expansión) o bien una verdadera suspensión de esas partículas en la corriente gaseosa (lecho fluido). La agitación será tanto más enérgica cuanto más elevada sea la velocidad de los gases, hasta un límite constituido por el umbral de arrastre de los granos de catalizador. Una fluidificación violenta no es indispensable y una simple expansión del lecho que permita el movimiento de las partículas es generalmente suficiente para obtener un buen resultado.

20.- La puesta en práctica de esta tercera solución obliga a dar a las partículas del catalizador unas dimensiones notablemente más pe-

30.-

252337



5.- queñas que las correspondientes a las dos primeras técnicas, debiendo quedar comprendida además la granulometría del catalizador entre límites muy estrechos. El tamaño medio de los granos estará convenientemente comprendido entre 204 y 1 mm y preferentemente entre 50 y 5004, no debiendo considerarse estos límites como exclusivos, dependiendo por el contrario especialmente de la velocidad de los gases. Preferentemente se asociarán las más elevadas velocidades al empleo de las más gruesas partículas del catalizador, y viceversa.

10.- La figura 3 presenta un ejemplo de tal dispositivo: el reactor A que contiene el catalizador en su parte inferior, contiene eventualmente en su parte superior un ciclón B que permite evitar el arrastre de las partículas de catalizador fuera del reactor. La corriente gaseosa llega a la base del reactor por una canalización C, penetra en éste a través de una rejilla de distribución D, atraviesa la masa catalítica y el ciclón B y sale del reactor por la canalización E. Las finas partículas arrastradas por el gas y separadas de éste en el ciclón B vuelven a caer por gravedad a la masa catalítica por la canalización F.

20.- El segundo perfeccionamiento consiste en dotar de calor al catalizador y a los gases en el propio interior del reactor. La reacción efectuada según la invención se caracteriza en efecto por una fuerte endotermicidad. Una solución consistiría en dotar a los gases, antes de su admisión en el reactor, del calor necesario a la reacción. Los autores de la presente invención han podido llegar sin embargo a

25.- la evidencia de que tal práctica conducía a una limitación del grado de conversión y a un mal rendimiento en isopreno y en formol. En efecto, dado el escaso calor específico de los gases de alimentación, conviene sobrecalentarlos muy fuertemente para disponer de un calor suficiente en el momento de la reacción. Como las reacciones secundarias

30.- parásitas se desarrollan rápidamente a partir de cierta temperatura

270387



SEP 1950

- (300°C aproximadamente), se observa una notable disminución del rendimiento en isopreno y formaldehído. Los autores de la presente invención han observado que era más ventajoso aportar el calor al interior mismo de la masa catalítica, a fin de mantener allí una temperatura tan homogénea como fuese posible. Este calor debe distribuirse además convenientemente, a fin de evitar cualquier punto caliente en el catalizador. El medio más eficaz que permite alcanzar este objetivo es la utilización de una gran superficie de cambio de calor en el interior de la masa catalítica.
- 5.-
- 10.- Una primera solución consiste en disponer unos serpentines, por ejemplo en forma de espiral o helicoide, en el reactor, pudiendo ser recorridos esos serpentines por un líquido caliente o por un vapor condensante o bien contener unas resistencias eléctricas calentadoras. Esta solución se adapta más particularmente al calentamiento de un reactor de eje horizontal.
- 15.- Una segunda solución consiste en colocar un hacecillo tubular en el reactor.
- 20.- El catalizador puede ponerse entonces al exterior de los tubos, los cuales se hallan suspendidos en una cabeza de distribución de fluido caliente, como se indica en la figura 4, presentada a modo de ejemplo. Una serie de elementos colocados verticalmente y dispuestos en paralelo se sumerge en la masa catalítica, conteniendo cada elemento dos tubos coaxiales, uno exterior A, en contacto con el catalizador, y otro exterior B. El fluido caliente es enviado a partir de la caja de distribución C a la base del elemento por el tubo B; asciende hasta la caja de retorno D por la sección anular comprendida entre A y B, siendo en este último recorrido donde cede calor a la masa catalítica. El gas reactivo puede atravesar indiferentemente la masa catalítica de arriba abajo o viceversa.
- 25.-
- 30.- El catalizador puede colocarse también en el interior de

252337



- los tubos, estando éstos fijados a dos placas tubulares ligadas al reactor. La figura 5 ofrece un ejemplo de tal realización: el catalizador se dispone en el interior de tubos como los A, que forman parte de un hacecillo tubular; eventualmente puede llenar la sección total del reactor por debajo de la placa tubular inferior B y por encima de la placa tubular superior C en unas alturas h_1 y h_2 más o menos grandes, de tal forma que el volumen de la zona catalítica sea superior al volumen de los tubos. El fluido calentador puede ser o bien un vapor condensante o bien un líquido caliente que circula alrededor de los tubos, pudiendo llegar el fluido por ejemplo por la canalización D y salir por la canalización E. El gas reactivo puede atravesar indiferentemente la masa catalítica de arriba abajo o de abajo arriba.
- Esta segunda solución utilizando un hacecillo tubular se adapta particularmente a los casos de la catálisis móvil y de la flúida.
- En el caso de la catálisis flúida, y cuando la masa catalítica se dispone al interior de los tubos, el medio más eficaz de realizar una buena fluidificación consiste en inyectar el gas a la base de cada tubo, dosificándolo con el mayor cuidado posible. En este caso el catalizador no deberá ocupar la parte inferior del reactor, por debajo de la placa tubular inferior B. Para repartir regularmente el flújo de gas entre todos los tubos se podrá colocar, por ejemplo como se indica en la figura 5 bis, en la base de cada tubo y por debajo de la rejilla F que sustenta el catalizador, un ajuste G perfectamente calibrado que cree una pérdida de carga sensiblemente superior a la debida al paso del gas a través de la masa catalítica fluidificada. El mantenimiento de una capa flúida de catalizador por encima de la placa tubular superior C tendrá la ventaja de regular automáticamente la altura del catalizador por encima de cada rejilla y permitir la circulación de las partículas de catalizador de un tubo a otro.
- El tercer perfeccionamiento objeto de la presente invención,

252337



5.- consiste en enfriar rápidamente el efluente del reactor, cualquiera que sea el tipo de éste. Los autores de la presente invención han descubierto en efecto que el temple de los gases ejercía un efecto favorable sobre el rendimiento de la reacción; por otra parte, evita la formación de sustancias sólidas que puedan motivar perturbaciones en la circulación de los productos de la reacción: taponamiento de las compuertas, ensuciado de los cambiadores de calor, etc.

10.- Este temple de los gases debe ser tan brusco como sea posible a fin de producir el descenso de su temperatura, de la de reacción a una temperatura comprendida entre 80 y 20°C, en un tiempo muy breve.

15.- Este temple puede conseguirse mediante el paso de los gases por un dispositivo clásico de refrigeración, por ejemplo uno o varios refrigeradores de circulación externa de fluido frío, pudiendo contener estos refrigeradores unos conductos en zigzag, perforaciones, serpentines, tubos u otros dispositivos del mismo tipo destinados a incrementar la superficie de refrigeración y la turbulencia.

20.- Una solución original, cuya eficacia es particularmente grande, se halla esquemáticamente en la figura 6; consiste en mezclar de manera tan íntima como sea posible en un contactor B los gases y los vapores que salen del reactor A con un líquido refrigerado constituido preferentemente por la fase acuosa C del efluente condensado. Esta fase acuosa, separada por decantación de la fase orgánica D del efluente que contiene el isopreno, es refrigerada y luego sometida a nuevo ciclo con gran aportación en el aparato de contacto B después de la retirada, por la canalización G, de la fracción correspondiente a su producción en el reactor A. Por ello es conveniente disponer de una cubeta de reserva E y de un dispositivo de refrigeración de esta fase F.

31.- Esta solución constituye un modo de realización preferente de la invención por presentar la ventaja de utilizar una refrigeración por contacto directo gas-líquido más eficaz que un contacto indirecto

252337



a través de una pared, sin experimentar los inconvenientes posibles de las pérdidas de productos reactivos o de reactivos no transformados por disolución en un líquido, ya que el que se emplea está saturado de esos productos y recorre un circuito cerrado. Evidentemente sería posible utilizar agua ordinaria, pero en ese caso sería precisa una operación suplementaria de separación del agua y de los productos disueltos.

5.-

A modo de ejemplos no limitativos, pueden considerarse dos tipos de realización. El primero consiste en enviar a la parte superior de una columna de contacto de tipo "scrubber" (figura 7) la fase acuosa fría finamente dispersada mediante paso a través de las perforaciones de la canalización A. Los gases son distribuidos en la base por la canalización B. Al efectuarse el contacto a contracorriente, la fase acuosa que arrastra consigo el conjunto de los productos condensados sale por la canalización C, mientras que los gases incondensables fríos se escapan por la canalización D.

10.-

15.-

Otro modo de realización consiste en alimentar un eyector de líquido con la solución acuosa citada a presión. Este dispositivo tiene la ventaja de crear una turbulencia muy grande en los flúidos en contacto, lo que permite obtener un descenso particularmente brusco de la temperatura. Por otra parte, dado lo reducido de sus dimensiones, puede colocarse muy cerca del reactor o incluso en el interior del mismo. La figura 8 representa un esquema de tal dispositivo: la solución acuosa llega por la canalización A, mientras que los gases son aspirados por la canalización B; el contacto entre las dos fases comienza en el cuello del venturi C, siguiendo en forma de emulsión gas-líquido por la cámara D.

20.-

25.-

Otro perfeccionamiento objeto de la presente invención consiste en un procedimiento de regeneración del catalizador, utilizable cuando éste, después de cierta duración de utilización, ha perdido

30.-

252337



parte de su actividad inicial. Esta desactivación se debe en parte a una pérdida de ácido fosfórico, componente activo del catalizador, y en parte a un depósito de carbono o de productos pesados de resinificación sobre el catalizador.

- 5.- Para devolver al catalizador desactivado su actividad inicial, es preciso pues eliminar los depósitos por combustión y/o recargarlo en ácido fosfórico. Sin embargo, no es indispensable efectuar esas dos operaciones a cada regeneración, pudiendo efectuarse ventajosamente una combustión de los depósitos solamente después de varias recargas sucesivas de ácido fosfórico, y por ejemplo después de 2 a 10 recargas.

Esta regeneración puede efectuarse según la presente invención de manera continua o discontinua.

- 10.- En el caso de un catalizador dispuesto en lecho fijo, la regeneración por combustión de los depósitos podrá alcanzar, por ejemplo, a la totalidad del catalizador presente en el reactor; esta regeneración discontinua del catalizador no excluye sin embargo la posibilidad de asegurar una fabricación continua del isopreno, ya que basta con poner en servicio, en el momento de esa regeneración, otro reactor cargado de catalizador nuevo o regenerado.

- 15.- En el caso de un procedimiento de fabricación de isopreno que utilice un catalizador de lecho móvil o de lecho fluido, se puede proceder evidentemente de igual manera, pero es más ventajoso en este caso aprovechar la circulación del catalizador para quemar los depósitos continuamente en un aparato distinto del reactor de fabricación.

- 20.- Esta forma de proceder es particularmente interesante, sobre todo en el caso de un lecho fluido, debido a que asegura una flexibilidad de marcha mayor y la continuidad de la operación

- 25.- Cualquiera que sea el tipo de regeneración por combustión utilizado, se efectuará esta regeneración haciendo pasar sobre el catalizador, fijo, móvil o fluidificado, una corriente de oxígeno o de
- 30.-

252337



gas que contenga oxígeno, por ejemplo aire, elevado a una temperatura comprendida entre 300 y 600°C. Se asociarán, sin embargo, las temperaturas más elevadas a las mezclas gaseosas menos ricas en oxígeno y viceversa.

- 5.- Las consideraciones precedentes relativas a la continuidad o discontinuidad de la operación de regeneración por combustión, son igualmente válidas para el otro tipo de regeneración, es decir la recarga del catalizador en ácido fosfórico. Sin embargo, en este caso, se puede elegir entre diversos modos operatorios para completar con
- 10.- ácido fosfórico. Se puede en efecto recargar el catalizador en ácido fosfórico sumergiéndolo en una solución de aquél a concentración adecuada (por ejemplo del 10 al 85% en peso) y haciendo seguir a este tratamiento de un secado destinado a eliminar el agua. Otra forma de proceder, que constituye un modo de realización preferido de la presente invención, consiste en hacer pasar a través de la masa catalítica, preferentemente fluidificada, finas gotitas de solución acuosa
- 15.- de ácido fosfórico de concentración conveniente (por ejemplo del 10 al 85% por peso).
- 20.- Es indispensable efectuar la reimpregnación del catalizador en ausencia de los reactivos y de los productos de la reacción, debiéndose evitar también cuidadosamente el inyectar directamente el ácido en el medio reactivo. Se podrá por el contrario operar en un aparato anejo al reactor principal como lo ilustran las figuras 9 y
- 25.- 10. Estas dos posibilidades no difieren más que por la disposición de los aparatos, pero son idénticas en su principio, que consiste en utilizar una parte del vapor de agua de la alimentación para fluidificar la fracción del catalizador que se desea volver a impregnar. En el lecho así fluidificado o en la canalización de llegada del vapor de agua, se inyecta ácido fosfórico de concentración conveniente, comprendida
- 30.- por ejemplo entre el 10 y el 85% por peso, y se obtiene así una recar-



262337

ga en ácido particularmente homogénea por efecto de la agitación eficaz debida a la fluidificación. De esta manera los vapores fosfóricos no están en contacto más que con el vapor de agua y el catalizador, lo cual no resulta inconveniente; la alimentación del reactor principal en 4,4-dimetilmetadioxano y en vapor de agua completando la cantidad inyectada en el aparato auxiliar, tiene lugar perfectamente en efecto, con la ausencia de los vapores de ácido fosfórico. Es conveniente efectuar la regeneración a la misma temperatura que reina en el reactor, a fin de evitar toda pérdida de calor del sistema, aunque la operación pueda efectuarse a diferentes temperaturas.

La figura 9, presentada a modo de ejemplo no limitativo, representa un aparato de regeneración A anejo a un reactor B. Este último es alimentado con vapor de agua por la canalización C y con 4,4-dimetilmetadioxano por la canalización D. El catalizador, de fina granulometría, se mantiene en suspensión en el reactor B por la corriente de vapor de agua y de vapor de 4,4-dimetilmetadioxano. La corriente gaseosa sale del reactor por la canalización E, mientras que el catalizador pasa por la canalización F y llega al regenerador A, donde es puesto en suspensión por la corriente de vapor de agua procedente de C. Por la canalización G se inyecta de manera periódica o preferentemente continua ácido fosfórico diluido en cantidad calculada de manera que se mantenga constante el contenido medio en ácido fosfórico del catalizador. El catalizador nuevamente impregnado, siempre fluidificado, pasa con el vapor de agua al reactor B por medio de la canalización H.

La conformación exacta del reactor B no se indica aquí a efecto de simplificación, pero naturalmente puede contener todos los dispositivos ordinarios o descritos anteriormente, y especialmente un ciclón destinado a separar la corriente gaseosa de las partículas de catalizador.

222337



5.- La figura 10 representa otro modo de realización de la nueva impregnación según la invención. El reactor contiene en este caso dos zonas distintas, pero en comunicación entre sí, una zona de reacción A y una zona de regeneración B. La zona A es alimentada con 4,4-dimetilmetadioxano por la canalización C y con vapor de agua por la canalización D, repartiéndose la mezcla de vapores por la rejilla E. Sin embargo, la cantidad de vapor de agua mezclada al reactivo no representa más que una fracción de la cantidad necesaria para diluir ese reactivo en el momento de la reacción. El complemento mezclado a pequeñas cantidades de ácido fosfórico introducidas por la canalización G es conducido por la canalización F que desemboca en el regenerador B y sirve simultáneamente para poner en suspensión el catalizador presente en ese regenerador y para reimpregnarlo de ácido fosfórico. La mezcla fluidificada pasa seguidamente al reactor principal recorriendo su espacio anular H. El paso de las partículas de catalizador de la zona de reacción a la zona de regeneración se realiza a través de la canalización I.

10.-

15.-

20.- En el caso de un lecho flúido o móvil, es igualmente posible reimpregnar el catalizador con ácido fosfórico en el curso de su desplazamiento al exterior de la zona reactiva y, por consiguiente, en ausencia de los reactivos.

25.- La figura 11 ofrece un ejemplo de tal realización. En esta figura, el reactor A que contiene el catalizador en lecho móvil o flúido es alimentado con 4,4-dimetilmetadioxano y vapor de agua por la canalización B, volviendo a salir los vapores por la canalización C. En el curso de su transporte al exterior del reactor, en el sentido DFE cuando se trata de un catalizador fluidificado y en el sentido inverso cuando se trata de un catalizador en lecho móvil, el catalizador pasa a las canalizaciones D y E, así como al regenerador F, alimentado por medio de la canalización G con gas o vapores inertes

30.-

252337



que contienen débiles cantidades de ácido fosfórico y salen por la canalización H.

- 5.- Aunque los desarrollos precedentes se refieren más particularmente a la regeneración del catalizador por reimpregnación mediante ácido fosfórico, es evidente que los aparatos descritos pueden utilizarse igualmente para efectuar la regeneración del catalizador mediante combustión de las impurezas, con la introducción de algunas modificaciones que resultarán evidentes para los especialistas y que no es preciso describir con detalle.
- 10.- Se comprende que los modos de reactivación anteriormente expuestos pueden utilizarse independientemente unos de otros. Particularmente, la recarga de ácido no sigue forzosamente a una combustión y puede efectuarse varias veces sin que sea necesario someter el catalizador a una regeneración por combustión.
- 15.- La figura 12, presentada a modo de ejemplo no limitativo, representa la combinación de un reactor de fabricación de isopreno A y de una unidad de regeneración que comprende un calcinador B y un reimpregnador C. El reactor A es alimentado por una mezcla de 4,4-dimetilmetadióxano y vapor de agua que llega por la canalización E y es distribuida por la rejilla R; la corriente gaseosa sale del reactor por la canalización N después de ser pasada por el ciclón P. Una escasa parte del catalizador contenido en el reactor A pasa continuamente a la zona intermedia (zona de separación), donde es fluidificado por vapor de agua que llega por la canalización F y es distribuido por la rejilla S. El vapor de agua que arrastra los vestigios de 4,4-dimetilmetadióxano contenidos por el catalizador sale también por la canalización N. El catalizador así tratado es arrastrado seguidamente por la canalización K, desembocando en el calcinador B, mediante una corriente de aire procedente de la canalización I y dosificada por el inyector U. En B es fluidificado el catalizador y de esa manera quema
- 20.-
- 25.-
- 30.-

252337



do por una corriente de aire que llega por G y es distribuida por la sección anular de la rejilla T. El catalizador, después de haber permanecido durante algún tiempo en el calcinador B, cae al reimpregnador C.

- 5.- Una parte del catalizador presente en la zona intermedia D puede enviarse directamente al reimpregnador C mediante arrastre por la canalización L con vapor de agua procedente de la canalización H y dosificado por el inyector V; este vapor contiene ácido fosfórico introducido en J. En el reimpregnador C, el catalizador es fluidificado por vapor de agua que llega por la canalización W y es distribuido por la rejilla X. En el reimpregnador es donde se prosigue y regula la impregnación de ácido, que ya había comenzado en la canalización L. El catalizador impregnado vuelve al reactor A por gravedad pasando por la canalización M. Los gases y vapores abandonan las zonas de reimpregnación y de calcinación pasando por un ciclón Q y la canalización de salida O.
- 10.-
- 15.-

- En el aparato anteriormente descrito, la circulación del catalizador es regulada por la dimensión de los inyectores U y V. Si se interrumpe la circulación por la canalización L, la consecuencia es que todo el catalizador pasa por un estado de calcinación antes de ser regenerado. Si el caudal de las canalizaciones K y L es el mismo, resulta que teóricamente el catalizador será reimpregnado con una frecuencia doble a la de su calcinación. Aumentando el caudal de L, sin modificar el de K, se aumentará más la importancia de la reimpregnación con relación a la calcinación.
- 20.-
- 25.-

Un aparato de esta clase permite obtener así una gran flexibilidad de funcionamiento y el mantenimiento de la actividad catalítica en un valor constante y elevado.

- Los diversos perfeccionamientos anteriores pueden ponerse en práctica evidentemente de manera separada o simultáneamente. Se
- 30.-

252337



ha visto claramente que el empleo simultáneo de los diversos perfeccionamientos anteriormente descritos ha aportado al procedimiento objeto de la patente una importante mejora, especialmente en lo que respecta a su rentabilidad y a la facilidad de su utilización.

- 5.- Los siguientes ejemplos, ofrecidos a modo no limitativo, ilustran la realización del invento.

EJEMPLO 1

- 10.- Se sumergen 20 g de lana de vidrio de superficie específica aproximadamente igual a $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ en una solución acuosa de ácido fosfórico con un 40% por peso de ácido y se secan hasta que no queden más que 20 g de solución adsorbida. Seguidamente se seca el catalizador en una estufa a 280°C . El peso de la lana después del secado es de 28 g, lo que corresponde a un contenido del catalizador en ácido fosfórico de 28,5%.

EJEMPLO 2

- 15.- Se sumergen 100 g de cuarzo en granos de diámetro comprendido entre 0,6 y 0,9 mm aproximadamente, de superficie específica igual a $3 \text{ cm}^2/\text{g}$ aproximadamente, en un volumen suficiente de una solución acuosa de ácido fosfórico con un 40% por peso de ácido, creándose seguidamente hasta que no queden más que 5,58 g de solución adsorbida en la superficie de los granos. Luego se seca el catalizador en una estufa a 280°C . El peso total de catalizador después del secado es de 102,20 g, lo que corresponde a un contenido en ácido fosfórico del 2,15%.

EJEMPLO 3

- 25.- Se sumergen 100 g de pastillas cilíndricas de 6 mm de diámetro y de altura de carburo de silicio vitrificado, de escasa superficie específica, al vacío, en una solución acuosa de ácido fosfórico al 50% por peso, creándose hasta que no queden más que 20,3 g de solución adsorbida. Seguidamente se seca el catalizador en una estufa
- 30.-



2007
a 280°C. El peso total de catalizador después del secado es de 112,3 g, lo que corresponde a un contenido en ácido fosfórico del 10,9%.

EJEMPLO 4

5.- Durante unas 10 horas se vitrifican 1.000 g de pastillas cilíndricas de 3 mm de diámetro y 3 mm de altura, de superficie específica inferior a 15 m²/g, constituidas por óxido de titanio puro (rutilo). Después de este tratamiento térmico, se sumergen 435 g de estas pastillas, con un ligero vacío, en una solución acuosa de ácido fosfórico al 40% por peso aproximadamente, secándose seguidamente en una
10.- estufa a 280°C. El peso total de catalizador así obtenido es de 450 g, lo que corresponde a un contenido en ácido fosfórico del 3,33%.

EJEMPLO 5.

15.- Se sumergen a presión reducida en una solución acuosa de ácido fosfórico al 47% por peso aproximadamente, 145 g de piedra pómez comercial previamente secada, de granulometría media equivalente a la de los granos de trigo, de superficie específica inferior a 50 m²/g. Se eliminan, después de filtración de la solución de impregnación, 25 g de piedra pómez húmeda en polvo, lo que corresponde a 12 g de piedra pómez anhidra. Se llevan seguidamente los restantes granos, impregna-
20.- dos de ácido fosfórico, a la estufa a 280°C durante 30 horas. El peso total de catalizador obtenido después del secado es de 175 g; su contenido en ácido fosfórico es pues del 24%.

EJEMPLO 6

25.- Se inyectan conjuntamente 4,4-dimetilmetadioxano y agua en un vaporizador-precalentador, con un caudal constante de 0,06 litro/hora aproximadamente, para cada uno de los líquidos. La mezcla de vapores obtenida pasa a la temperatura de 280°C a un reactor mantenido a esta misma temperatura y donde se han dispuesto los 28 g de lana de vidrio fosfórica cuya preparación se describe en el Ejemplo 1. Siendo
30.- el volumen ocupado por el catalizador de 93,3 cm³, las velocidades

252927



5.- espaciales se establecen para cada uno de los líquidos inyectados en 0,64 litro/hora/litro de catalizador. Los vapores efluentes son condensados, neutralizados por medio de hidróxido sódico y luego fraccionados por destilación. El 4,4-dimetilmetadioxano así recuperado es sometido a nuevo ciclo.

10.- Al cabo de 17 horas se han consumido 549 g de 4,4-dimetilmetadioxano, recogiendo 292,5 g de hidrocarburos y 134 g de formol en forma de solución acuosa, así como un residuo de destilación de 36 g constituido por productos pesados que contienen sobre todo 3-metilbutanol-1,3-diol.

El análisis cromatográfico del corte de hidrocarburos muestra un contenido esencial de isopreno e isobuteno fáciles de fraccionar por destilación; se obtienen entonces 285,5 g de isopreno y 7 g de isobuteno.

15.- Después de esas 17 horas de funcionamiento, el catalizador conserva todavía un 95% de su actividad inicial. El peso de catalizador ha aumentado 6 g durante ese período, pudiendo utilizarse durante un período más largo al citado y permitiendo así asegurar la transformación de una cantidad total de 4.000 g de 4,4-dimetilmetadioxano, o sea más de 140 veces su propio peso.

20.- El grado de transformación medio del 4,4-dimetilmetadioxano alcanza el 54,9%.

A partir de los valores numéricos precedentes, se calculan los diferentes rendimientos gramo-moleculares siguientes:

25.- isopreno : 88,7%
isobuteno: 2,64%

La selectividad del catalizador (relación del isopreno obtenido con la suma de los hidrocarburos obtenidos) es así igual al 97,1%

30.- El rendimiento en formol, definido como antes, es:

252337



$$P_1 = 93,85\%$$

$$P_2 = 91,2\%$$

EJEMPLO 7

5.- Se inyectan conjuntamente 4,4-dimetilmetadioxano y agua en un vaporizador-precalentador con un caudal constante de 0,6 litro/hora para cada uno de los líquidos. La mezcla de los vapores obtenidos pasa a la temperatura de 280°C a un reactor mantenido a esta temperatura y provisto de 1,5 kg de cuarzo fosfórico cuya preparación se describe en el Ejemplo 2. Siendo el volumen ocupado por el catalizador de 1,15 litros, la velocidad espacial es de 0,52 litro/hora/litro de catalizador para cada líquido.

10.- Los vapores efluentes son condensados, neutralizados y luego fraccionados por destilación. El 4,4-dimetilmetadioxano así recuperado es sometido a nuevo ciclo.

15.- Al cabo de siete días se han consumido 45,6 kg de 4,4-dimetilmetadioxano, habiéndose recogido 24,3 kg de hidrocarburos y 11,21 kg de formol en forma de solución acuosa, así como 3,33 kg de productos pesados como residuo de la destilación, conteniendo sobre todo 3-metilbutano-1,3-diol.

20.- El análisis cromatográfico del corte de hidrocarburos muestra que está constituido por isopreno y una escasa cantidad de isobuteno. Se obtienen por destilación fraccionada 23,9 kg de isopreno y 0,4 kg de isobuteno.

25.- No se nota más que una ligera desactivación del catalizador, cuyo peso ha aumentado 292 g; presenta una actividad igual al 70% de la que tenía inicialmente, es decir que los grados de transformación por peso final e inicial están en la relación de 70 a 100.

El grado medio de transformación es del 45,2%

30.- A partir de los valores numéricos precedentes se calculan los rendimientos gramo-moleculares siguientes:

252337



isopreno : 89,5%

isobuteno : 1,8%

La selectividad, definida como en el Ejemplo 6, es del 98%. Y el rendimiento en formol, definido como anteriormente,

5.-

$P_1 = 95,1\%$

$P_2 = 93,2\%$

EJEMPLO 8

10.-

Se inyectan conjuntamente 4,4-dimetilmetadioxano y agua en un vaporizador-precalentador con caudal constante de 1,2 litros/hora aproximadamente para cada uno de los líquidos. La mezcla de vapores obtenida pasa a la temperatura de 280°C a un reactor mantenido esa temperatura y provisto de 4 kg de catalizador a base de carburo de silicio cuya preparación se ha descrito en el Ejemplo 3. Siendo el volumen ocupado por el catalizador de 3,6 litros, la velocidad espacial es aproximadamente de 0,333 litro/hora/litro de catalizador para cada uno de los líquidos.

15.-

Los vapores efluentes son condensados, neutralizados y luego destilados. El 4,4-dimetilmetadioxano así recuperado es sometido a nuevo ciclo.

20.-

Al cabo de cincuenta horas se han consumido 33,3 kg de 4,4-dimetilmetadioxano, recogiéndose 18,14 kg de hidrocarburos y 8,1 kg de formol en forma de solución acuosa, así como 2,16 kg de productos pesados, como residuo de destilación, que contienen sobre todo 3-metilbutano-1,3-diol.

25.-

El análisis cromatográfico del corte de hidrocarburos muestra que está constituido por isopreno y una escasa cantidad de isobuteno. Se obtienen por destilación 17,49 kg de isopreno y 0,294 kg de isobuteno.

30.-

No se advierte más que una ligera desactivación del catalizador cuyo peso ha aumentado 0,27 kg. Su actividad es todavía igual

252337



al 85% de la inicial, es decir que el grado de transformación final es igual al 85% del grado de transformación inicial.

El grado medio de transformación es del 56%.

A partir de los valores numéricos anteriores, se calculan

5.- los siguientes rendimientos gramo-moleculares:

isopreno : 89,6%

isobuteno: 1,8%

Por consiguiente, una selectividad del 98%.

El rendimiento bruto en formol es:

10.- $P_1 = 94,06\%$

$P_2 = 92,2\%$

EJEMPLO 9

15.- Se inyectan conjuntamente 4,4-dimetilmetadioxano y agua en un vaporizador-precalentador con caudal constante de 0,06 litro/hora aproximadamente para cada uno de los líquidos. Los vapores pasan a la temperatura de 280°C. a un reactor mantenido a esa temperatura y provisto de 450 g del catalizador a base de rutilo cuya preparación se describe en el Ejemplo 4. El volumen ocupado por este catalizador es de 257 cm³ y la velocidad espacial es aproximadamente de 0,23 litro/hora/litro de catalizador para cada uno de los líquidos.

20.-

Los vapores efluentes son condensados, neutralizados y luego destilados. El 4,4-dimetilmetadioxano así recuperado es sometido a nuevo ciclo.

25.- Al cabo de diecisiete horas se han consumido 449 g de 4,4-dimetilmetadioxano, recogiendo finalmente 234,5 g de isopreno, 11 g de isobuteno y 114,5 g de formol. El residuo de destilación alcanza a 19 g y el depósito sobre el catalizador es de 3,5 g.

30.- No se advierte más que una ligera desactivación del catalizador. Al final, la actividad es todavía igual al 95% de la actividad inicial.

248337



- 5.- Grado medio de transformación : 44,9%
- Rendimiento gramo-molecular: isopreno, 89,1%
- isobuteno, 5,06%
- Selectividad: 94,5%
- Rendimiento bruto en formol: $P_1 = 98,70\%$
- $P_2 = 92,70\%$

EJEMPLO 10

- 10.- Se inyectan conjuntamente 4,4-dimetilmetadioxano y agua en un vaporizador-precalentador con caudal constante de 0,06 litro/hora aproximadamente para cada uno de los líquidos. Los vapores pasan a la temperatura de 280°C a un reactor mantenido a esa temperatura y provisto de 175 g de catalizador a base de piedra pómez cuya preparación se describe en el Ejemplo 5. El volumen ocupado por este catalizador es de 318 cm³ y la velocidad espacial aproximadamente de 0,19 litro/hora/litro de catalizador para cada uno de los líquidos.
- 15.-

Los vapores efluentes son condensados, neutralizados y luego destilados. El 4,4-dimetilmetadioxano recuperado es sometido a nuevo ciclo.

- 20.- Al cabo de treinta y tres horas se han consumido 705 g de 4,4-dimetilmetadioxano, reuniéndose finalmente 364 g de isopreno, 4 g de isobuteno y 162 g de formol. El depósito sobre el catalizador es de 8 g.

No se advierte más que una ligera desactivación del catalizador. Al final, la actividad es todavía igual al 70% de la inicial.

- 25.- Grado medio de transformación: 35,25%
 - Rendimiento gramo-molecular: isopreno, 88,3%
 - isobuteno, 1,2%
 - Selectividad: 98,8%
 - Rendimiento bruto en formol: $P_1 = 89,2\%$
 - $P_2 = 87,9\%$
- 31.

252337



Hecha la descripción precedente hemos de añadir que los detalles de realización de la idea expuesta pueden variar, sin que por ello cambie la esencia de la invención, que es la que se desprende de los párrafos anteriores y la que se reivindica en la siguiente

5.-

N O T A

En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se solicita recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

10.-

1. Procedimiento de preparación de isopreno, caracterizado porque consiste en hacer pasar vapores de 4,4-dimetilmetadioxano, diluídos en vapores o gases inertes, sobre un catalizador constituido por un soporte impregnado de ácido fosfórico, cuyo soporte debe poseer las siguientes características: a) no tener acidez propia; b) tener una superficie específica no superior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$ y preferentemente inferior a $20 \text{ m}^2/\text{g}$; y c) ser químicamente inerte respecto al ácido fosfórico.

15.-

2. Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por el desplazamiento de los granos de catalizador unos respecto a otros, obtenido especialmente por la utilización de un catalizador móvil o fluidificado.

20.-

3. Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por el calentamiento del catalizador, obtenido por ejemplo mediante la colocación en el reactor de un dispositivo eficaz de cambio de calor.

25.-

4. Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque se procede a la rápida refrigeración de los vapores que salen del reactor.

30.-

5. Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por la regeneración del catalizador por calcinación y/o reimpregnación mediante ácido fosfórico.

6. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha



252337

de recaer la Patente de Invención cuyo registro se solicita: "PROCEDI-
MIENTO DE PREPARACION DE ISOPRENO".

Todo conforme queda descrito en la presente memoria que
consta de treinta y seis páginas escritas a máquina, por una sola ca-
ra, y dibujos adjuntos.

5.-

Madrid, 26 de septiembre de 1959

ALFONSO UNGRIA

2. 2. 37

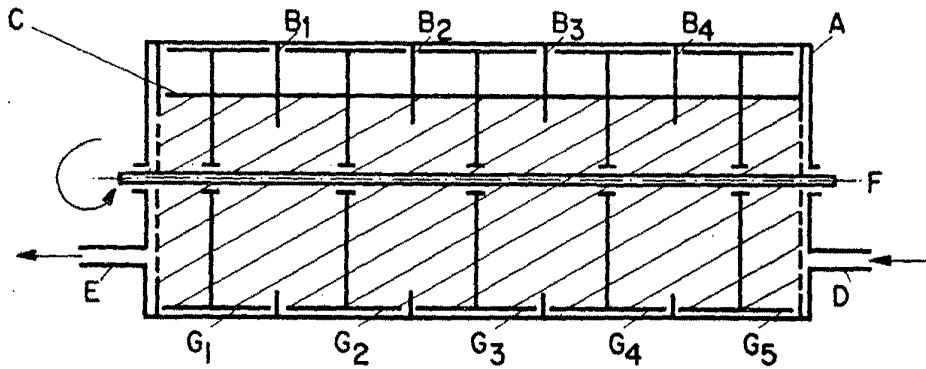
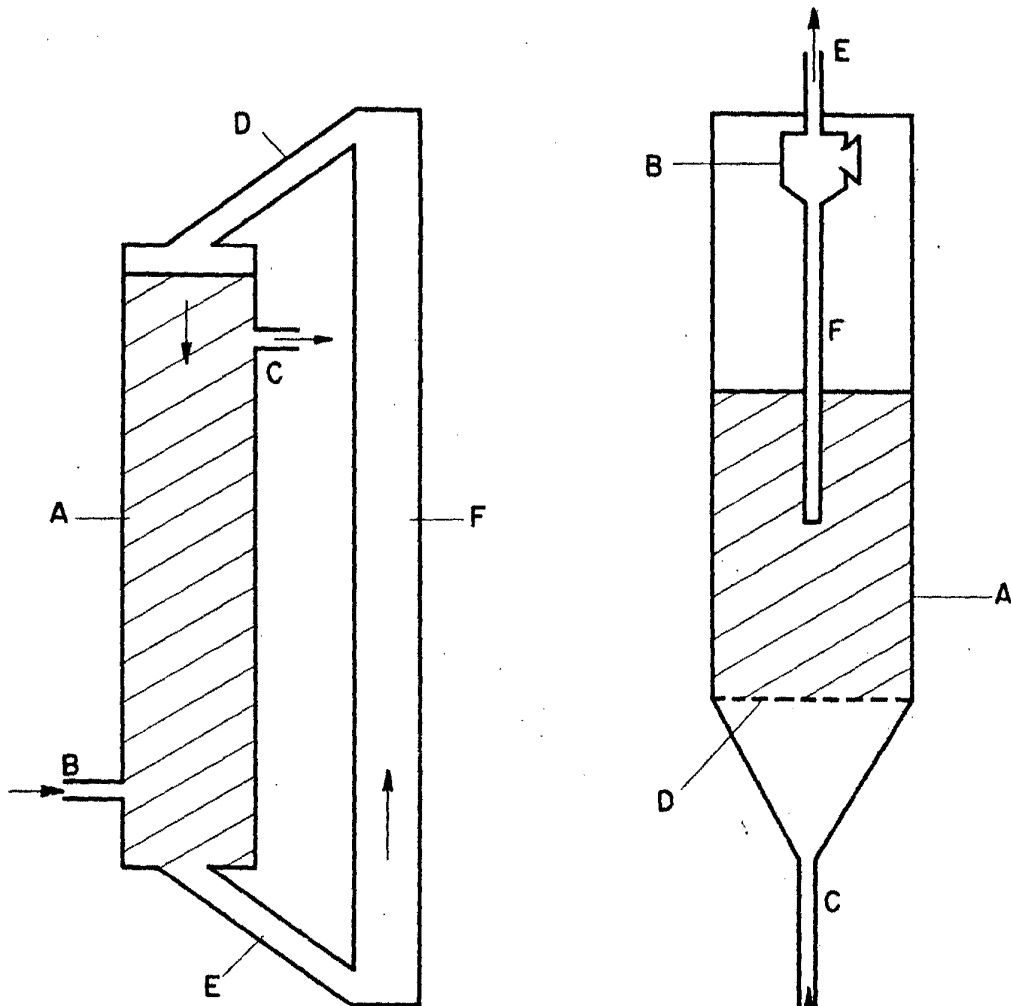


FIG. 1



ESCALA VARIABLE
FIG. 2 MADRID, 26 DE sept. DE 1922. FIG. 3
ALFONSO UNGRIA

252337

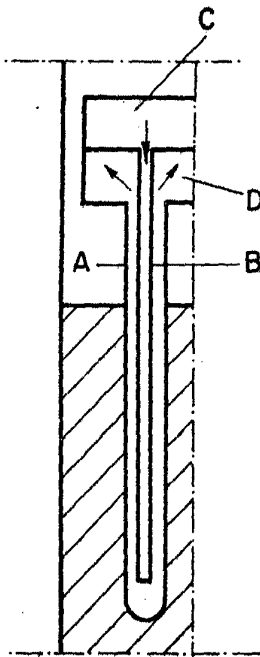


FIG. 4

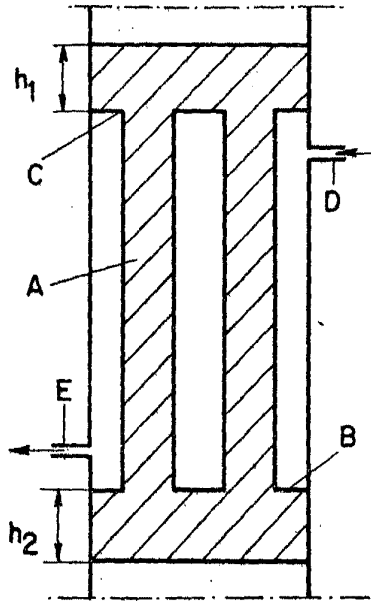


FIG. 5

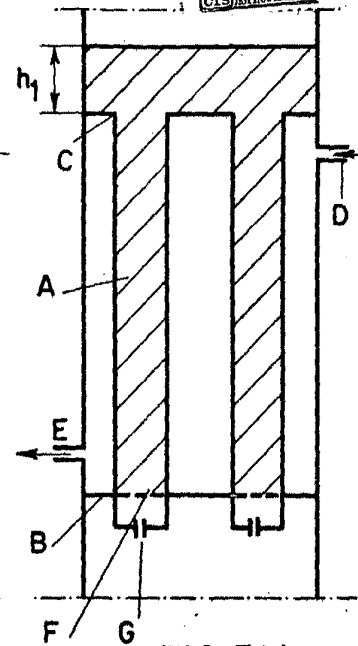


FIG. 5bis

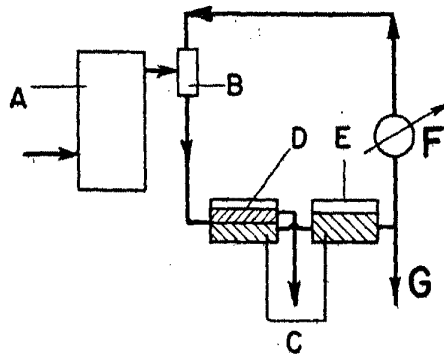


FIG. 6

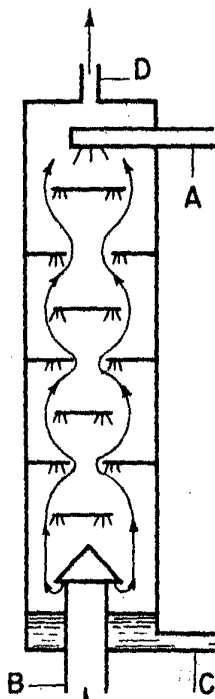


FIG. 7

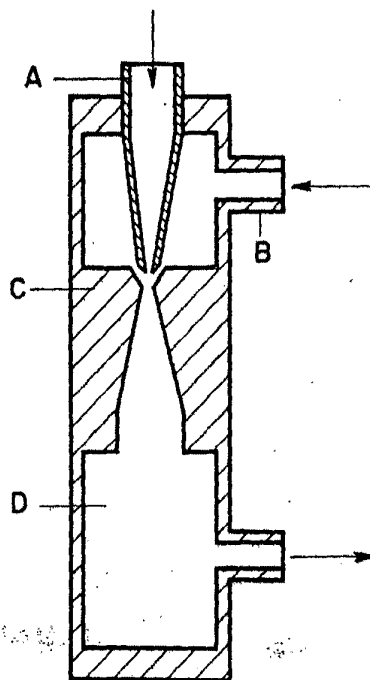


FIG. 8

ESCALA VARIABLE

MADRID, 26 DE sept. DE 1959

ALFONSO UNGRIA

FIG.9

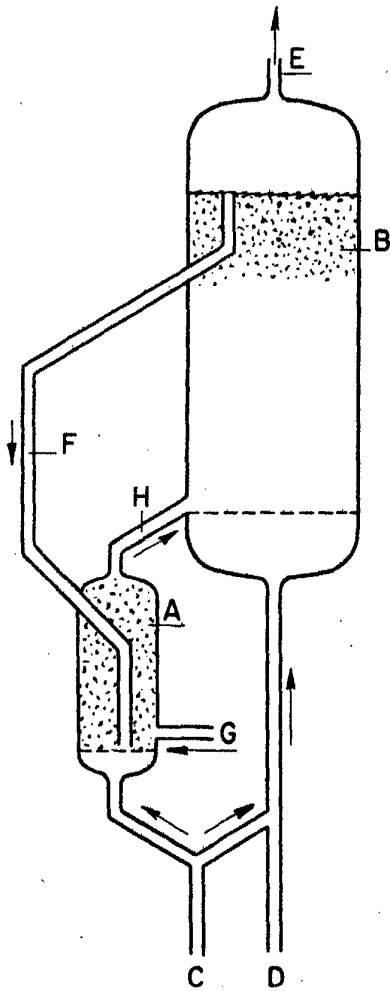


FIG.10

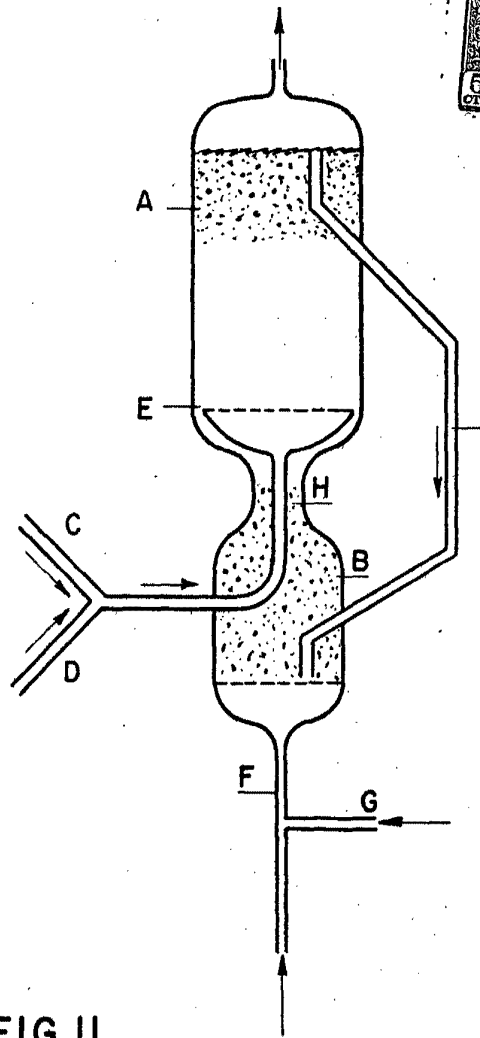
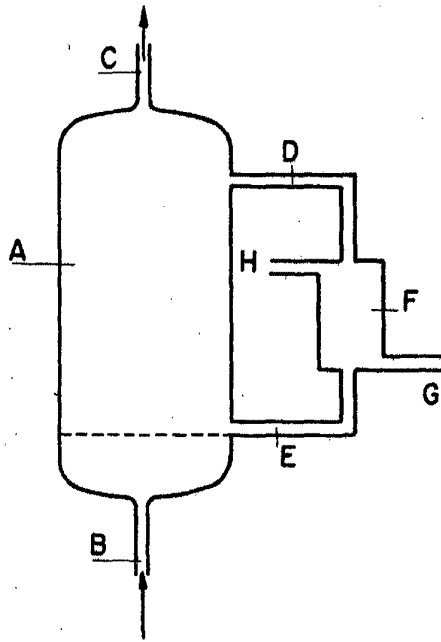


FIG.II

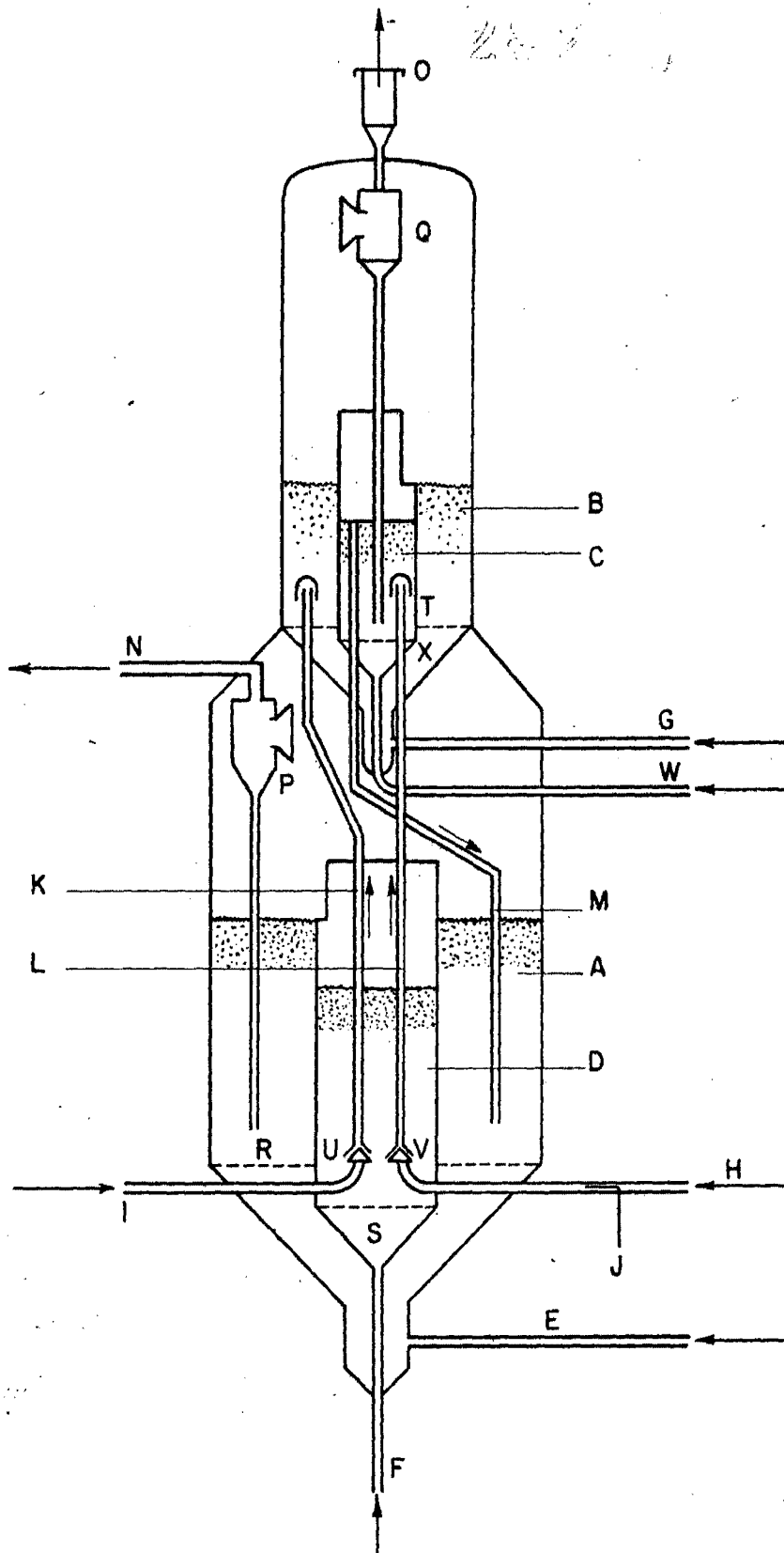


ESCALA VARIABLE

MADRID, 26 DE sept. DE 1959

ALFONSO UNERIA

FIG. 12



ESCALA VARIABLE

MADRID, 26 DE sept. DE 1959

ALFONSO UNGER