



272489

# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO DE

FABRICACION DE ISOPRENO Y DE FORMALDEHIDO"

a favor de

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS ET  
LUBRIFIANTS

domiciliado en 1 & 4, Av. de Bois Préau, RUEIL-MAIRMAISON  
(S. & O.) Francia.

PRIORIDAD: Sol. Pat. francesa nº 845.536 del 29-noviembre-1960.

INVENTORES: Mircea Davidson (apatrida)  
Daniel Lumbroso (francés)  
Michel Hellin (francés), y  
Fernand Coussemant (francés).

MAV.

272489



1961

La presente invención se relaciona con un nuevo procedimiento de fabricación de isopreno y de formaldehído, consistente en descomponer por calor, en ausencia de catalizador, un metildihidropirano que hierve hacia los 118-119° a la presión atmosférica y cuyo análisis corresponde al 4-metil-5,6-dihidro-(2H)-pirano, de fórmula



Este compuesto puede extraerse, por ejemplo por destilación, del producto crudo de la reacción de fabricación de isopreno, según procedimientos conocidos, por descomposición del 4,4-dimetilmetadioxano en presencia de un catalizador de deshidratación, o también por condensación, en presencia de un catalizador del mismo tipo del formaldehído con el isobuteno, utilizado solo o en mezcla con otras olefinas que contengan 4 átomos de carbono por molécula.

El 4-metil-5,6-dihidro-(2H)-pirano puede obtenerse igualmente por isomerización del 4-metilenotetrahidropirano sobre un catalizador de deshidratación clásico y especialmente sobre un catalizador ordinario de fabricación de isopreno a partir de 4,4-dimetilmetadioxano o de mezclas isobuteno-formaldehído según los conocidos procedimientos antes mencionados, realizándose esta isomerización ventajosamente a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C, pudiéndose diluir el 4-metilenotetrahidropirano mediante gases o vapores inertes, como por ejemplo el nitrógeno, vapor de agua y los hidrocarburos gaseosos o vaporizados.

El 4-metilenotetrahidropirano, que hierve hacia los 106-108°C a la presión atmosférica, se halla presente en el producto crudo de fabricación del isopreno según los procedimientos conocidos antes citados y puede extraerse de él mediante cualquier procedimiento

272489



conveniente y, por ejemplo, por destilación fraccionada.

5 La descomposición por calor del 4-metil-5,6-dihidro-(2H)-pirano antes citado, que constituye el objeto de la presente invención, se obtiene por paso del mismo a un horno tubular mantenido a una temperatura comprendida, por ejemplo, entre 250 y 500°C, en ausencia de toda materia que ejerza una apreciable acción catalítica en las reacciones mencionadas de conversión de isobuteno o de 4,4-dimetilmetadioxano en isopreno.

10 La ausencia de catalizador es una condición esencial de puesta en práctica de la invención. Se ha descubierto, en efecto, por los autores de la invención, que la simple descomposición térmica en ausencia sustancial de catalizador permite de manera inesperada obtener mucho mejores rendimientos de conversión de dicho pirano en isopreno que los que se obtendrían por conversión en presencia de un catalizador del tipo de los utilizados por ejemplo para la conversión  
15 de los dimetilmetadioxanos en isopreno.

20 El 4-metil-5,6-dihidro(2H)-pirano puede utilizarse como tal, sin diluyente, o también en mezcla con gases o vapores inertes, tales por ejemplo como el nitrógeno, vapor de agua o, al menos para las temperaturas menos elevadas, los hidrocarburos gaseosos o vaporizados de escaso peso molecular.

La reacción puede ponerse en práctica a la presión atmosférica o a cualquier otra presión.

25 De la puesta en práctica de la presente invención resulta una mejora sensible del rendimiento global de fabricación del isopreno y del formol según los conocidos procedimientos antes citados, permitiendo la descomposición del 4-metil-5,6-dihidro-(2H)-pirano, considerado hasta ahora como un subproducto sin valor de estos procedimientos, obtener nuevas cantidades de isopreno y de formaldehído  
30 que se añaden a las resultantes de la reacción principal de fabrica-

272489



ción de isopreno a partir de isobuteno y/o de 4,4-dimetilheptadioxano.

Los siguientes ejemplos, ofrecidos a título no limitativo, ilustran la puesta en práctica de la presente invención.

Ejemplo 1

5 En un precalentador, se vaporiza 4-metil-5,6-dihidro-(2H)-pirano a razón de 0,028 litro/hora y agua a razón de 0,032 litro/hora y se hacen pasar seguidamente los vapores a un horno tubular de vidrio de un volumen de 375 cm<sup>3</sup>, mantenido a la temperatura de 430°C.

10 Se prosigue la reacción hasta que se han introducido 112,8 g de 4-metil-5,6-dihidro-(2H)-pirano y 142 g de agua en el horno.

Los vapores condensados suministran una fase acuosa (I) y una fase orgánica (II) que se separa por decantación. Por destilación de la fase acuosa (I) se recoge una mezcla de agua y productos orgánicos que se separan por decantación: el agua es devuelta continuamente a la fase acuosa (I) en el curso de la destilación, mientras que los productos orgánicos son añadidos a la fase orgánica (II). La destilación de la fase orgánica (II) permite recoger 37,1 g de isopreno y 44 g de 4-metil-5,6-dihidro-(2H)-pirano que no han reaccionado.

La fase acuosa contenía 16 g de formaldehído.

20 Teniendo en cuenta el 4-metil-5,6-dihidro-(2H)-pirano recuperado, el rendimiento en isopreno alcanza el 78,5% y el rendimiento en formol el 77%.

El 4-metil-5,6-dihidro-(2H)-pirano utilizado como materia prima responde a las siguientes características:

25 Temperatura de ebullición a la presión atmosférica : aproximadamente 118-119°C  
Densidad : aproximadamente 0,912-0,916  
Indice de refracción  $n_D^{20}$  : aproximadamente 1,448-1,449

30 Este compuesto puede extraerse del producto crudo de fabricación del isopreno, como se ha indicado anteriormente, o también fabricarse por isomerización del 4-metilenotetrahidropirano, que se

272489



halla presente en el producto crudo mencionado, por ejemplo como se indica en el ejemplo 2.

Ejemplo 2

5 Se vaporiza a razón de 0,95 litro/hora aproximadamente, una mezcla líquida de 4-metilenotetrahidropirano y agua y se hacen pasar los vapores a un horno tubular calentado a 270°C que contiene 200 g de cuarzita en granos de una anchura media de 3 a 5 mm, impregnados de ácido fosfórico, alcanzando el contenido del catalizador en este ácido, aproximadamente el 3% en peso.

10 Se continúa la reacción hasta que se han introducido en el reactor 116 g de 4-metilenotetrahidropirano y 84 g de agua. Los vapores condensados suministran dos fases líquidas que se separan como se indica en el ejemplo 1.

15 La destilación de la fase orgánica permite recoger 2,5 g de isopreno, 36,5 g de 4-metil-5,6-dihidro-(2H)-pirano y 46 g de 4-metilenotetrahidropirano que no han reaccionado.

Teniendo en cuenta el 4-metilenotetrahidropirano recuperado, el rendimiento de la isomerización de este compuesto en 4-metil-5,6-dihidro-(2H)-pirano alcanza aproximadamente al 52%.

20 Este último compuesto puede convertirse en isopreno como se indica en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

25 Se vaporiza 4-metil-5,6-dihidro-(2H)-pirano a razón de 0,01 litro/hora aproximadamente y se hace pasar los vapores al horno del ejemplo 1, mantenido a 365°C. El grado de conversión alcanza el 61%.

Operando seguidamente como en el ejemplo 1, se obtiene el isopreno con un rendimiento del 81% y el formaldehído con un rendimiento del 83%, teniendo en cuenta la materia prima recuperada.

Ejemplo 4

31 Se vaporiza a razón de 0,047 litro/hora una solución al

272489



17,2% de 4-metil-5,6-dihidro-(2H)-pirano en cicloexano. Los vapores pasan seguidamente al horno del ejemplo 1, mantenido a la temperatura de 395°C. El grado de conversión alcanza el 68%.

5 Operando seguidamente como en el ejemplo 1, se obtiene el isopreno con un rendimiento del 79% y el formaldehído con un rendimiento del 84%, teniendo en cuenta el metildihidropirano recuperado.

REIVINDICACIONES

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

10 1. Procedimiento de fabricación de isopreno y de formaldehído, consistente en descomponer por el calor, en ausencia de catalizador, el 4-metil-5,6-dihidro-(2H)-pirano.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura se halla comprendida entre 250 y 500°C.

15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que el 4-metil-5,6-dihidro-(2H)-pirano se obtiene por isomerización del 4-metilenotetrahidropirano en presencia de un catalizador deshidratante, a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C.

20 4. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención cuyo registro se solicita:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ISOPRENO Y DE FORMALDEHIDO".

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria, que consta de seis páginas mecanografiadas.

Madrid, 27 noviembre 1961

ALFONSO UNGRIA

*Handwritten signature and initials*