

12 MAY. 1965

309056

P.- 28.575

A-80499
Case I-912 WJR (LJR)



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 6 de Febrero de 1.965, con el número 309.056

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE GLIDDEN COMPANY, entidad norteamericana,
establecida en 900 Union Commerce Building, Cleveland,
Ohio, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA ISOMERIZACION DE ALFA-PINENO A
BETA-PINENO"

La presente invención se refiere a la isomeriza-
ción sustancialmente no destructiva del alfa-pineno, para
formar beta-pineno recuperable de forma económica, y al
producto de isomerización resultante, más rico en beta-pi-
5 neno que en productos relacionados de isomerización y des-
proporcionamiento del pineno.

Generalmente, el beta-pineno presente en la na-
turalaleza se ha aislado de ciertas trementinas ricas en
alfa-pineno, por ejemplo trementina de goma y de sulfato,
10 procedentes de los E.E.U.U. El beta-pineno es útil como



materia prima para producir resinas de terpeno y nopol (6,6-dimetil-biciclo-(3,1,1)-2-hepteno-2-etanol), independientemente de su configuración óptica, y es particularmente útil como materia prima en la síntesis de productos químicos finos, tales como l-mentol y d-citronelol, cuando tal pineno tiene actividad óptica (rotación levo).

El alfa-pineno es mucho más abundante, y ha sido menos valioso como material de partida para síntesis químicas. Es disponible a partir de virtualmente todas las fuentes mundiales de suministro de trementina, típicamente trementina de goma, de madera y de sulfato en los E.E. U.U., y muchas trementinas extranjeras. Por tanto, durante un cierto número de años ha habido interés para convertir alfa-pineno en beta-pineno, pero las perspectivas de una operación comercial económica han sido pequeñas, hasta ahora.

Aunque la isomerización del beta-pineno a alfa-pineno es bien conocida, y se realiza fácilmente por calor y por el uso de una amplia variedad de catalizadores (Egloff y otros, A.C.S. Monograph Series, nº 88, pág. 143), durante un cierto número de años se creyó que la reacción no era reversible (por ejemplo Simonsen, "The Terpenes", vol. 2, págs. 198-199, y Egloff y otros, ibidem, pág. 118). Incluso tan tardíamente como en 1957, Wystrach y otros, J.A.C.S., 79, págs. 5786-5789, consideraron la posibilidad de una reacción reversible, pero llegaron a la conclusión de que la formación de beta-pineno a partir de alfa-pineno era termodinámicamente desfavorable (pág. 5788). Sin embargo, ha continuado el interés por convertir alfa-pineno en beta-pineno. Se ha propuesto, por ejemplo, pre-

3 09056



parar un derivado de boro del alfa-pineno, a partir del cual se podría obtener beta-pineno (Brown, J.A.C.S., 82, págs. 2074-2075, Junio 1960).

Además, algunos artículos recientemente publicados en la Unión Soviética indican la posible existencia de una reacción reversible entre el alfa-pineno y el beta-pineno, principalmente: Rudakov y Shestaeva, Zhur Obschei Khim., 25, nº 3, págs. 627-631 (1955); Jour. Gen. Chem. U.R.S.S., 25, págs. 597-600 (traducción inglesa).

En aquel trabajo, los autores emplearon ácido titánico como catalizador para isomerizar alfa-pineno a una mezcla de diversos productos, por ejemplo canfeno, beta-pineno, limoneno, alocimeno, alfa-terpeneno y otros hidrocarburos, un procedimiento esencialmente destructivo del pineno, debido a que forma principalmente productos distintos del pineno. Los rendimientos en beta-pineno se indican como 1,5% y 0,7% del alfa-pineno tratado, y la relación de equilibrio entre beta-pineno y alfa-pineno como 0,018 y 0,015, respectivamente. Sin embargo, hay pocas razones que indiquen que el beta-pineno formado era un producto de equilibrio, y en realidad podría haber sido un producto procedente de una redistribución o reagrupación de otros hidrocarburos terpénicos. El producto principal fue canfeno. El beta-pineno no se aisló del producto, sino que se indicó simplemente por determinación de las dispersiones rotatorias absolutas, y la preparación de derivados para análisis. Otros autores rusos, I.I. Bardyshev y V.I. Efimenko, en Dokladi Akad. Nauk. Beloruss. S.S.R., 2, págs. 232-236 (1958) (C.A. 54, pág. 8885), y los mismos autores en Voprosy Khim. Terpenov i Terpenoidov,

3 09056



Akad. Nauk. Litovsk S.S.R., Trudy Vsesoyuz. Soveshchaniya, Vil'nyus, 1959, 123-35 (publ. 1960) (G.A. 55, 15534) informaron haber ensayado la resina como catalizador para la reacción, con lo que parecen ser técnica y resultados similares, en términos generales. Es evidente que tales comportamientos no tienen valor comercial para la conversión de alfa-pineno en beta-pineno, debido a que hubo una elevada proporción de productos secundarios inconvenientes que estorban de forma significativa la separación del alfa-pineno y el beta-pineno, así como la recuperación económica del beta-pineno de elevada pureza para usos químicos.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para isomerizar alfa-pineno a beta-pineno, el cual incluye poner en contacto alfa-pineno con un catalizador que isomeriza el alfa-pineno a beta-pineno, siendo dicho catalizador capaz de tomar parte en la hidrogenación de dobles enlaces olefínicos, bajo condiciones de neutras a básicas, a temperatura comprendida entre la ambiente y aproximadamente 300°C, conteniendo inicialmente el alfa-pineno que se pone en contacto con dicho catalizador menos cantidad de beta-pineno que la concentración de equilibrio, a la temperatura de contacto.

La presente invención comprende un procedimiento para la isomerización, sustancialmente no destructiva, de alfa-pineno a beta-pineno, usando una fuente de suministro de alfa-pineno que tiene hasta aproximadamente 5, es decir, de 0 a aproximadamente 5% en peso de beta-pineno (menos que la concentración de equilibrio de beta-pineno), para un procedimiento que trabaja a temperaturas se-

3 09056



leccionadas), siendo el producto de salida del procedimiento más rico en beta-pineno que el producto de entrada. En terminos generales, el procedimiento comprende establecer un contacto, en fase vapor o líquido, entre el pi
5 neno suministrado y un catalizador aceptador de hidrógeno transitorio, bajo condiciones de neutras a básicas, en una zona de reacción que se mantiene a temperatura comprendida entre la ambiente y aproximadamente 300°C, y sacar de la zona de reacción un producto isomerizado enriquecido en beta-pineno.
10

Se ha descubierto que para una temperatura determinada de funcionamiento, comprendida en el intervalo mencionado, parece que hay una aproximación a un equilibrio útil entre el alfa- y el beta-pineno, en un tiempo
15 corto práctico, y que se favorecen las concentraciones aumentadas de beta-pineno a medida que se aumenta la temperatura de trabajo, con tal de que se evite o suprima sustancialmente la producción de productos afines de isomerización y desproporcionamiento del pineno (es decir,
20 productos secundarios).

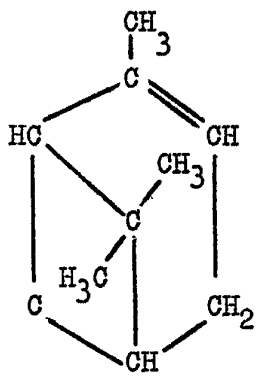
Otro aspecto de la presente invención es un producto de isomerización del pineno, eminentemente adecuado para la recuperación económica de beta-pineno, consistien
do dicho producto de isomerización esencialmente en de 3
25 a 10% de beta-pineno, de 87 a 97% de alfa-pineno y de 0 a 3% de productos afines de isomerización y desproporcionamiento del pineno, siendo la concentración de beta-pineno mayor que la concentración de dichos productos afines.

La reacción de isomerización se puede ilustrar
30 de la siguiente forma:

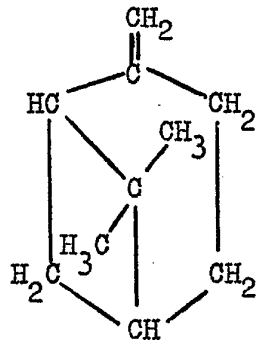
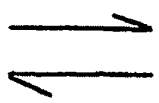
3 0 9 0 5 6



5



alfa-pineno



beta-pineno

10

15

Los productos afines de isomerización incluyen limoneno delta-pineno y canfeno. Además, los productos de desproporcionamiento del limoneno que se pueden encontrar son el beta-cimeno, carvomenteno y p-mentano. La formación de estos materiales es por destrucción del pineno suministrado, y generalmente es inconveniente. Si hay hidrógeno presente se puede formar algo de pinano; tiene un punto de ebullición muy próximo al del canfeno.

20

25

Los dibujos muestran diversas formas de llevar a la práctica la presente invención. La fig. 1 es una sencilla bomba de acero inoxidable austenítico, que se ha usado para operaciones de separación. El recipiente 11 es un tubo de acero inoxidable de 10,2 cm de longitud (norma I.P.S., de 19 mm) roscado en ambos extremos, cerrado herméticamente con unas juntas de plomo 13 y con tapones roscados 12 en cada extremo. La varilla 14 sobresale desde el tapón superior, y está conectada a un agitador, que no se muestra, para agitar el contenido del recipiente 11, que está sumergido convenientemente en un baño de aceite, para controlar la temperatura de reacción. Se quita el

30

3 09056



tapón superior, se carga el recipiente con alfa-pineno y catalizador, se vuelve a poner el tapón, y se efectúa la operación durante un período de tiempo deseado.

La fig. 2 es un diagrama de flujo de un procedimiento a presión atmosférica, que se usa para la isomerización, usando equipo de vidrio. Inicialmente se carga el alfa-pineno en unas vasijas 16 y 26, calentadas exteriormente, indicándose el alfa-pineno con los números 17 y 27, respectivamente. También se carga el catalizador en el recipiente 26. Elevándose desde el recipiente 16 se encuentran el tubo 18; columna de destilación fraccionada 19, rellena con un relleno con salientes de acero inoxidable de 6,4 mm; tubo de vapor 21; y condensador total 22, refrigerado por agua, que se puede abrir a la atmósfera mediante el dispositivo de expulsión a la atmósfera 20. El condensado procedente del condensador sale por el tubo 23, se devuelve una parte por la entrada 24, como reflujo para la columna 19, y el resto circula por el tubo 25 hasta el recipiente 26. El material del recipiente 26 se mantiene a ebullición mediante vapores que ascienden por el tubo 28 y que pasan a través del condensador total 29. El condensado se recircula o recicla al recipiente 16, mediante el tubo 31. Durante la operación, el beta-pineno se forma en el recipiente 26, y pasa por destilación al recipiente 16, mientras que el alfa-pineno recuperado por la rectificación de la columna 19 proporciona el reflujo para la columna y alimenta el recipiente 26; gradualmente, en los recipientes 16 y 26 se eleva la concentración del beta-pineno, que hierve más alto.

La fig. 3 es un diagrama de flujo de una unidad



continua usada para realizar la isomerización, usando equipo de acero inoxidable austenítico. Se suministra al sistema alfa-pineno en fase líquida, por la tubería 32, mediante la bomba 33, a través de la tubería 34 y del precalentador 35. Después fluye directamente a la cámara catalítica 36. El precalentador y cámara catalítica están totalmente sumergidos en un baño de sal fundida, de temperatura controlada, indicado por el recipiente 37 con una flecha de flujo de calor a través del mismo. Cuando la isomerización se realiza en fase líquida, se ajusta la válvula 39 de control de presión de retorno, para mantener condiciones de fase líquida en el precalentador, cámara catalítica y tubería de salida 38. Cuando la isomerización se realiza en fase vapor, se deja abierta la válvula 39 de control de presión de retorno. En cualquier caso, el producto de isomerización fluye a través de la válvula, sale a la tubería 41 y al refrigerador de producto 42 (condensador, cuando se usan operaciones en fase vapor), y sale por la tubería de descarga 43. El producto de isomerización recogido se puede fraccionar para recuperar alfa- y beta-pineno, para mayor conveniencia recirculando se el alfa-pineno recuperado, si se desea, a la entrada 32, y reservándose el beta-pineno como producción.

La fig. 4 es un diagrama de flujo de una instalación piloto utilizada con éxito para operaciones de catálisis en fase tanto líquida como vapor, usando equipo de acero al carbono. Se describirá la operación en fase de vapor. Se cargan inicialmente aproximadamente 225 kg de alfa-pineno 46 en la vasija o calderín 45. La vasija, calentada por el calentador de vapor de agua 47, comunica

3 09056



5 con la columna de destilación 49 por la tubería 48. La columna está rellena con un relleno saliente de acero inoxidable, de 6,4 mm. Los vapores de cabeza de la columna de destilación pasan a través de la tubería 51, a través del
10 condensador total 52. El sistema se comunica con la atmósfera a través de la tubería 53, a un eyector de vapor de agua de agotamiento, para dar, típicamente, una presión total de 201 mm Hg en la cabeza de la columna de destilación, y una presión de 230 mm Hg en la vasija. Típicamente, la temperatura en la cabeza de la columna es de aproximadamente 112°C, y la temperatura de la vasija es de 117°C. En la columna se usa una presión reducida, para mantener una temperatura máxima de la vasija que no sea sustancialmente mayor de aproximadamente 120-125°C, supri
15 miendo así con eficacia cualquier grado sustancial de isomerización térmica.

El condensado de las cabezas fluye a través de la tubería 54. Una parte se desvía a la cabeza de la columna, como reflujo por la tubería 55, para proporcionar
20 una relación de reflujo total interior de aproximadamente 14:1. El resto del destilado condensado fluye a través de la tubería 56 al receptor 57, equipado con un control 58 de nivel de líquido. El condensado procedente del receptor pasa a la bomba 61, por la tubería 59, tubería de salida
25 da 62, a través de la válvula 63 de control de descarga de la bomba, regulada por el dispositivo de control de nivel de líquido, después a través de la tubería 64 y al interior del evaporador 65, calentado con vapor de agua. Los vapores pasan por la tubería 66 al recalentador 67
30 donde, típicamente, se calientan desde una temperatura de



5 entrada de aproximadamente 183°C a una temperatura de salida de 223°C. Los vapores del recalentador pasan por la tubería 68 y al interior de la cámara de catálisis 69, en este caso una tubería vertical que tiene una temperatura de entrada 217°C y una temperatura de salida de 177°C. El producto de isomerización en fase vapor pasa por la tubería 71, por la válvula 72 y, todavía en fase vapor, por la tubería 73, directamente al interior de la columna de destilación 49. Típicamente, la presión en la descarga de la bomba 61 es de aproximadamente 1,97 kg/cm²manom., y en la tubería 71 de salida de la cámara catalítica es de aproximadamente 0,36 kg/cm² manom.

10 La operación se puede realizar intermitentemente, dejando que se eleve la concentración de beta-pineno en la vasija 45 hasta un nivel deseado, por ejemplo aproximadamente 40% en aproximadamente 7 días; después se rectifica el contenido de la vasija, sin más recirculación a través del evaporador, precalentador y cámara catalítica del lado derecho del diagrama. Sin embargo, si se desea, 15 la operación se puede mantener de forma continua, para mayor conveniencia cargando continuamente un suministro de alfa-pineno nuevo o recuperado al receptor 57, o a un punto aguas abajo del mismo, antes del evaporador, por medios que no se muestran, y sacando continuamente un producto de cola rico en beta-pineno (por ejemplo de 80 a 20 90% de beta-pineno) de la vasija 45, mediante una tubería 50, bomba 60 y tubería de salida 70.

La fig. 5 muestra otra disposición de producción, en un diagrama de flujo. Por la cabeza de la columna de destilación 75, a través de la tubería 80, se introduce 25 30



continuaamente, como reflujjo de la columna, alfa-pineno de
reposición, en fase líquida. También se ayuda al, y se
ajusta el reflujjo mediante el deflegmador 176. Los vapores
destilados, ricos en alfa-pineno, pasan por la tubería 83
5 a la succión del compresor 84, se descargan por la tube-
ría de descarga 85 del compresor al recalentador 88, y
luego por la tubería 89 a la cámara catalítica 91. El sis-
tema de vapor se purga mediante una tubería 86. El produc-
to de isomerización en fase vapor, descargado de la cáma-
10 ra catalítica, pasa por la tubería 92 al cambiador de ca-
lor 82, sale por la tubería 93, a través de la válvula de
control de presión de retorno 94, y a la columna de desti-
lación 75, mediante la entrada 95.

El cambiador de calor 82 funciona como rehervi-
15 dor en la base de la columna de destilación, alimentándose
se el rehervidor, mediante termosifón, por las tuberías
77, 78, tubos de intercambio de calor 79, y tubería de re-
torno del rehervidor 81. Por la tubería 96 se saca conti-
nuamente un producto de cola rico en beta-pineno, que pasa
20 al receptor o colector 97 por la tubería 98, bomba 99 y
salida de producto 101. El sistema se hace funcionar con
catálisis en fase vapor, y con una presión de destilación
reducida suficientemente para que dé una temperatura de
ebullición de las colas de la columna aproximadamente
25 igual a 120°C. La zona de catálisis se mantiene a aproxi-
madamente 200°C.

La fig. 6 muestra otra disposición de produc-
ción, en diagrama de flujjo. En esta operación, el reflujjo
de la columna de destilación 111 se consigue mediante
30 alfa-pineno de reposición que se introduce por la tubería



110, y el deflegmador 112. Los vapores destilados pasan por la tubería 113 a la cámara catalítica 114, salen por la tubería 115, y pasan al condensador total 116. El condensado, que es el producto de isomerización, se introduce por la tubería 118 como alimentación a la columna de destilación 111, entre las secciones de rectificación y de separación. La tubería 117 pasa a un sistema de agotamiento, que no se muestra, para mantener la presión total del sistema, convenientemente, por debajo de la atmosférica, y hacer disminuir así la temperatura del fondo de la columna, y suprimir la isomerización térmica. En este sistema el equipo es sencillo, pero, debido a que la isomerización se realiza a presión reducida, y por tanto a menor temperatura, no hay mucha conversión de alfa-pineno en beta-pineno por paso en la unidad catalítica, como la hay en las operaciones catalíticas a mayor temperatura, representadas, por ejemplo, por la fig. 4.

Las colas de la columna de destilación se vuelven a hervir mediante un termosifón que pasa a través de la tubería 119 hasta el rehervidor 121, calentado, para mayor conveniencia, mediante un fluido exterior de intercambio de calor, y se devuelven a la columna por la tubería 122. Por la tubería 123, bomba 124 y salida 125 se saca un producto de cola, rico en beta-pineno.

El suministro primario de alfa-pineno para el presente procedimiento es un alfa-pineno puro o virtualmente puro. Sin embargo, el grado comercial usual de alfa-pineno destilado contiene 1 ó 2% de canfeno como impureza innata; tal grado es económico y completamente adecuado para los fines de la presente invención. Además, debi-

3 09056



do a que el beta-pineno se recupera corrientemente por destilación fraccionada de trementina de sulfato o de goma, se podría usar directamente trementina como suministro de alfa-pineno, por ejemplo introduciéndola en la operación de destilación, tal como la que se muestra en la fig. 4, para obtener primordialmente alfa-pineno, en forma de destilado de cabeza, como suministro de pineno para la alimentación a la zona de reacción de isomerización, al tiempo que se acumula un producto de cola de beta-pineno, dipenteno, terpenos oxigenados y sesquiterpenos, por ejemplo anetol, cariofileno y metil chavicol. Después se puede fraccionar el producto de cola, para recuperar beta-pineno y los otros componentes de mayor punto de ebullición. Para todos los fines prácticos, el suministro de pineno es anhidro, y, para mayor conveniencia, se puede lavar con agua o tratar con sosa cáustica antes de su uso, para eliminar cualquier posibilidad de acidez.

El catalizador parece implicar una secuencia de desprotonización-protonización. Los catalizadores de actividad práctica para los fines de la presente invención incluyen: paladio, platino, níquel, rutenio, rodio, metales alcalinos elementales (siendo especialmente útil el sodio), azufre y yodo, todos estos en forma elemental; cloruro de paladio, y óxido de platino. Los materiales que mostraron actividad inconsecuente o no catalítica incluyeron: mercurio, carbonato cálcico, cobre Raney, cloruro de cinc, cromito de cobre, trióxido de molibdeno, níquel activado con circonio, cobalto metal, cobalto sobre tierra de infusorios, cobre/cadmio/cromo, cromo/alúmina, óxido de plata, cromato níqueloso, anillos pall de cerámica, yoduro de pa



ladio e hidróxido sódico. También se ensayaron otros muchos materiales, que resultaron ser perjudiciales, debido a que en su presencia se produjeron principal o exclusivamente productos de isomerización y desproporcionamiento afines al pineno, o bien tenían poca o ninguna actividad para producir beta-pineno en un período de funcionamiento práctico. Estos materiales incluían: carbono activo, hierro, pentóxido de vanadio, sulfuro de níquel y wolframio, óxido de molibdeno/alúmina, resina ácida de intercambio de iones, arcilla adsorbente, sílice, hidruro de litio y aluminio, hidruro sódico, ácido bórico, ácido fumárico, anhídrido maleico, monocloruro de yodo, metilato sódico, hidróxido potásico, hidróxido potásico metanólico, anhídrido maleico, cloruro de cinc, hidroyoduro de quinolina, ácido benzoico, ácido sulfúrico alcohólico, hidrobromuro de piridina, amida sódica, ácido cloroplatínico, luz ultravioleta, selenio metal, sulfuro mercúrico, sulfato de dimetilo, sulfuro de alilo, trióxido de cromo y sulfato de cromo y amonio.

El mejor de todos los catalizadores, y con mucho el más práctico en el presente procedimiento, es el paladio elemental, preferiblemente depositado sobre un soporte inerte, es decir, uno que sea neutro o básico, tal como alúmina, carbón, carbonato cálcico, asbesto, dolomita, óxido de torio, o similar. Se descubrió que aproximadamente de 0,5 a 3,6% en peso de paladio sobre gránulos de alúmina, por ejemplo gránulos cilíndricos de 3,2 mm x 3,2 mm, es excelente, y es preferido. Para la operación general cuando se usa un catalizador en polvo, es ventajoso usar más paladio sobre el soporte, por lo general aproximada-

3 09056



12 MAR 1950

mente de 0,1 a 5% en peso de paladio, basado sobre el peso total de la composición catalítica.

5 Aparte del sodio, los metales elementales que resultaron ser adecuados son metales del Grupo VIII, que tienen un número atómico comprendido entre 28 y 78, inclusive, todos los cuales son catalizadores de hidrogenación/deshidrogenación muy activos, y que pueden sorber hidrógeno fácilmente a las temperaturas de trabajo (níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino). Aunque
10 no se pretende limitarse a cualquier teoría, se cree que, bajo las condiciones de trabajo, los catalizadores de cloruro de paladio y óxido de platino funcionan satisfactoriamente debido a que hay suficiente metal presente en alguna etapa de su existencia como catalizadores de
15 contacto. La mayoría de los tipos de catalizador útiles son catalizadores de contacto en fase sólida, y aparentemente no son homogéneos con el suministro de pineno, pero la catálisis podría ser homogénea, al menos en cierto grado, como lo indica la utilidad del yodo, azufre y terc-butóxido de potasio. En términos generales, los catalizadores
20 más eficaces para hidrogenar dobles enlaces olefínicos con hidrógeno, por ejemplo el paladio, parecen ser los mejores para el presente procedimiento.

25 Ha resultado ser esencial para la isomerización sustancialmente no destructiva del alfa-pineno a beta-pineno, mantener la mezcla de reacción y catalizador, y su soporte, si se usa un soporte, en estado no ácido, en todos los sentidos de la palabra, ya sea cuando se considere como ácido usual de acidez que se puede medir de forma
30 usual, por valoración o método similar, un ácido de Lewis,



o un material que reaccione con un indicador Hammett, dando indicación de acidez. Así, la alúmina pura, por ejemplo procedente de hidróxido de aluminio o de isopropilato de aluminio, es un soporte adecuado, mientras que el gel de sílice, que reacciona como ácido con el indicador rojo neutro de Hammett, es perjudicial, como lo son las arcillas, sílice/alúmina, y otros catalizadores de cracking de petróleo bien conocidos. Los indicadores Hammett mencionados están descritos en el artículo de Hammett y otros, J.A.C.S., 54, pág. 2721 (1932); J.A.C.S., 78, pág. 5491 (1956); el artículo de Benesi en J.A.C.S., 78, págs. 5490-5494 (1956); y J. Phys. Chem., 61, pág. 970 (1957). Benesi describe hasta un valor de H_0 menor que +1,5 para obtener actividad de cracking, y esta región se debe evitar en el presente catalizador o su soporte. El método de Benesi es valioso cuando la acidez no se puede medir por un método usual de medida de pH o similar, dando un valor indicado menor que 7.

Así, el medio de reacción debe ser de neutro a básico, cuando se mide con indicador rojo neutro de Hammett. Es muy malo el material ácido inherente a, o sorbido en el catalizador o soporte del catalizador. Como una sencilla ilustración de esto, se ha descubierto que el ácido acético desactiva un catalizador útil de paladio sobre carbón que, de otra forma, hubiera sido activo. Otras ilustraciones incluyen los hallazgos de que los catalizadores ácidos de cracking, tales como sílice/alúmina, wolframio/alúmina y óxido de molibdeno/alúmina, cuando se usan solos o como soporte para un catalizador que, de otra forma, sería activo, no originan esencialmente nada

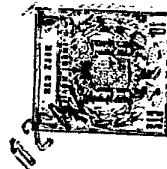
3 09056



salvo formación de productos secundarios.

Los catalizadores de metal elemental del grupo VIII, y el cloruro de paladio y óxido de platino que se usan en el procedimiento de la presente invención, se tra-
5 tan, preferiblemente, con hidrógeno molecular para activarlos, por ejemplo pasando hidrógeno gaseoso sobre ellos a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y aproximadamente 180°C, durante de varios minutos a 1 hora. El hidrógeno sorbido resultante ("quimisorbido")
10 hace inmediatamente muy activo al catalizador metálico para la operación, y, si disminuye la actividad catalítica, el catalizador se puede reactivar simplemente haciendo pasar hidrógeno molecular gaseoso adicional sobre el catali-
zador, separado de o mezclado con vapores de pineno. El
15 sodio, azufre y yodo elementales, y el terc-butóxido potásico, no requieren tal tratamiento con hidrógeno para mostrar inmediatamente una actividad de pasable a buena. Estos, como los catalizadores del grupo VIII, parecen ser capaces de aceptar hidrógeno, procedente del suministro
20 de pineno, de una forma transitoria, posiblemente produciendo trazas de HI, NaH y H₂S como compuestos intermedios efímeros en la reacción. Desde luego, el tratamiento de los catalizadores metálicos del grupo VIII con hidrógeno no origina la producción de una pequeña cantidad de pineno en el producto de isomerización, a medida que se desor-
25 be, pero esto se puede tolerar, debido a estar en proporción tan pequeña en el producto de isomerización.

Para la eficacia de la operación se prefiere un lecho catalítico de contacto fijo, aunque se puede usar el
30 catalizador suspendido en una mezcla de reacción, por ejem



5 plo en la fase líquida. También puede haber disolventes
inocuos presentes en la operación, sin daño aparente para
el catalizador, y en algunos casos se pueden usar ventaja-
samente, si se desea, para disminuir la temperatura de
ebullición del producto de isomerización, en la destila-
ción fraccionada del mismo para recuperar alfa- y beta-pi-
10 neno, por ejemplo por formación de azeotropos con uno u
otro de los isómeros. Sin embargo, el uso de tales sustan-
cias azeotrópicas complica más la separación, en otros
respectos; por tanto, es preferible evitar la presencia
de disolventes extraños, tanto en la operación de catáli-
sis como en la de separación.

15 Es extremadamente significativo en el presente
procedimiento la conservación de la actividad óptica del
pineno suministrado. Así, a partir de alfa-pineno *levo*,
procedente de trementina seleccionada de goma o sulfato,
se puede producir beta-pineno *levo*, y se puede recuperar
alfa-pineno *levo* sin aumento apreciable de las formas ro-
tatorias *dextro*. A la inversa, usando un alfa-pineno de
20 trementina mejicana, que es rica en alfa-pineno *dextro*,
se pueden obtener beta-pineno *dextro* y alfa-pineno *dextro*
en el producto de isomerización, y evitar otras redistri-
buciones estructurales inconvenientes a las formas *levo*
correspondientes.

25 En el funcionamiento a temperatura ambiente con
la presente catálisis, el equilibrio entre alfa- y beta-pi-
neno al que se puede aproximar en un período práctico de
trabajo es aproximadamente 3% de beta-pineno; a 150°C es
de aproximadamente 4%; es aproximadamente de 5,5 a 7% de
30 beta-pineno a 220°C. Para los fines de trabajo práctico,

3 09056

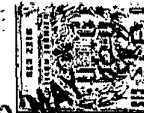


se prefiere trabajar entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 225°C, para obtener concentraciones reforzadas de beta-pineno en el producto de isomerización. Por encima de esta temperatura parece acelerarse la formación de productos de isomerización y degradación térmica (productos secundarios), cuando se dejan tiempos de contacto apreciables, por ejemplo de 1 min. o más, entre el catalizador y el pineno suministrado. Debido a que la conversión sustancial de alfa- en beta-pineno, incluso aproximándose mucho al equilibrio, se puede conseguir en simplemente décimas de segundo, con un catalizador muy activo tal como paladio elemental, se puede trabajar a temperaturas tan altas como aproximadamente 300°C, y obtener un funcionamiento razonablemente bueno usando un tiempo medio de contacto restringido, por ejemplo usando una operación en fase vapor.

En una operación de flujo, se calcula el tiempo medio de contacto como cociente, en unidades compatibles, entre la capacidad en pineno de la zona de reacción catalítica, dividida por la entrada volumétrica de pineno suministrado a la misma por unidad de tiempo, corregido a las condiciones medias de temperatura y presión de la zona de reacción catalítica. Se han usado con éxito tiempos de contacto desde tan bajos como unas pocas décimas de segundo hasta muchas horas. Para el funcionamiento en fase vapor, y máxima utilización de un volumen dado de catalizador, se prefiere el uso de tiempos de contacto comprendidos entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1 seg. En las operaciones en fase líquida se prefiere un tiempo de contacto de aproximadamente 0,5 a 2 min, por razones

3 09056

124



de eficacia y economía. El uso de un tiempo de contacto de por lo menos aproximadamente 0,05 seg parece ser ventajoso en el trabajo práctico. El único punto crítico observado en la longitud del tiempo de contacto es la conveniencia de evitar los tiempos prolongados (más de 60 seg) en las operaciones a una temperatura mayor que aproximadamente 225°C, para suprimir la formación de productos secundarios.

10 Cuando se trabaja en el intervalo de temperaturas preferido, se pueden usar tiempos de contacto extremadamente cortos, por ejemplo por debajo de aproximadamente una décima de seg, y se puede obtener una conversión sustancial de alfa- en beta-pineno, pero no se sabe si en
15 tiempos tan cortos se alcanza la proximidad, o proximidad sustancial al equilibrio. Desde luego, por facilidad y economía de la separación del beta-pineno y el alfa-pineno, generalmente es conveniente producir un producto de isomerización lo más rico posible en beta-pineno, a la vez que con pocos o ningún producto secundario, y alimentar
20 la zona de reacción catalítica con un alfa-pineno recuperado que tenga el contenido más bajo posible en beta-pineno.

La separación para recuperación de producto más práctica en el presente procedimiento es la destilación fraccionada, para mayor conveniencia a una temperatura máxima no mayor que aproximadamente 200°C, y preferiblemente igual a aproximadamente 125°C, para suprimir la formación térmica de productos secundarios en la destilación. Otros procedimientos usuales que se pueden usar para separar el alfa-pineno del beta-pineno existentes en el pro-

3 09056



12

ducto de isomerización, se basan en las distintas propiedades físicas y/o químicas de los dos materiales. Estas incluyen: difusión térmica; difusión gaseosa; separación cromatográfica en fase vapor, usando bases tales como resinas de poliéster, resinas de poliamida, o productos resinosos de condensación de óxido de alcoholeno; separación cromatográfica en fase líquida, tal como sobre un aceite mineral de alto punto de ebullición sorbido sobre arcilla; cristalización selectiva, para separar el isómero alfa, que funde más bajo; fundido por zonas de un producto de isomerización congelado; extracción de líquidos, usando un alcohol inferior, tal como etanol o metanol; o una reacción selectiva de uno de los pinenos, preferente respecto al otro, tal como la reacción del beta-pineno con formaldehído para formar nopol, a 150-175°C, reacción que no tiene lugar con el alfa-pineno.

Los siguientes ejemplos muestran algunas formas en que se ha trabajado con el presente procedimiento, y se ha obtenido el nuevo producto de isomerización, rico en beta-pineno, responsable de la recuperación económica del beta-pineno, y alfa-pineno sin reaccionar, pero los ejemplos no se han de considerar como limitativos de la presente invención. Las personas versadas en las operaciones químicas con terpenos reconocerán la importancia de suprimir la formación de productos afines de isomerización, tales como mentadienos (principalmente limóneno), canfeno, cimeno y alo-cimeno, debido a que hierven a temperatura más alta que el beta-pineno, y son relativamente difíciles de separar del mismo con eficacia.

En todos los casos, el suministro de alfa-pineno



usado se recuperó de trementina de sulfato, grado técnico, que contiene 98% de pineno y aproximadamente 2% de canfeno, como impureza innata. Cuando se usó un grado más puro de alfa-pineno, conteniendo menos de aproximadamente 1% de materiales extraños, el pineno suministrado se consideró puro para todos los fines prácticos. En todos los casos, el análisis cuantitativo de la alimentación y salida se hizo por cromatografía en fase vapor, usando como base "Carbowax 20M", marca registrada de un producto de condensación de óxido de etileno que tenía un peso molecular medio de aproximadamente 20.000.

Todas las temperaturas se expresan en grados centígrados, y todos los tantos por ciento son tantos por ciento en peso, a no ser que se indique expresamente otra cosa. Además, en algunos casos se usó espectrofotometría infrarroja para identificar el beta-pineno, y también se sometió el beta-pineno a cracking, para formar mirceno, como medio de indentificación.

Ejemplo 1

Se realizaron operaciones de selección usando el aparato de la fig. 1. En todos los casos se cargaron en la bomba 6 g de alfa-pineno y 0,1 g de catalizador, después se cerró herméticamente y se sumergió en un baño de aceite, con agitación, durante un período de tiempo controlado. Las operaciones típicas fueron las siguientes:

El catalizador usado fue azufre elemental, y la carga fue alfa-pineno, grado técnico. La operación se realizó durante 5 min. a 235°C. El análisis del producto de

3 09056



isomerización fue: 4,4% de beta-pineno, 1,25% de limoneno, 2% de canfeno (que estaba presente en la carga), y el resto alfa-pineno.

5 El catalizador fue yodo cristalino, y la carga fue alfa-pineno puro. La operación se realizó durante 5 min. a 240°C. El análisis del producto de isomerización fue 4,5% de beta-pineno, 1,1% de canfeno y pinano, y el resto alfa-pineno.

10 El catalizador fue sodio metal, y la carga fue alfa-pineno puro. La operación se realizó a 200°C durante 4 horas. El análisis del producto de isomerización fue 4,5% de beta-pineno, 3% de limoneno y el resto alfa-pineno.

15 El catalizador fue níquel Raney activado con hidrógeno gaseoso durante aproximadamente 1 hora, a aproximadamente 100°C. La operación se realizó durante 15 min. a 200°C, usando alfa-pineno técnico. El análisis del producto de isomerización fue 4,7% de beta-pineno, 4,2% de canfeno y pinano (habiendo 2% de canfeno presente en la carga), y el resto alfa-pineno. En una operación similar, 20 un catalizador de níquel Rufert dio aproximadamente 4,5% de beta-pineno en 26 horas.

25 El catalizador fue PdCl₂. La operación se realizó durante 6 horas, usando alfa-pineno puro, a 200°C. El análisis del producto de isomerización fue 2% de beta-pineno, 1,3% de canfeno y pinano, y el resto alfa-pineno.

30 Otros ensayos similares de selección, sobre rodio metal, platino metal y rutenio metal con soporte y activados con hidrógeno, indicaron actividad catalítica para preparar beta-pineno, pero el más activo, con mucho,



fue de 0,5 a 5% de paladio metal con diversos soportes, sobre alúmina, carbono, dolomita, asbesto y carbonato cálcico; fue incluso más activo que el paladio finamente dividido, sin soporte.

5

Ejemplo 2

El aparato usado es el que se muestra en la fig. 3. El catalizador fue 0,5% de paladio, con soporte de alúmina en forma de gránulos cilíndricos de 3,2 mm de diámetro por 3,2 mm de altura. La temperatura de trabajo fue 200°C, mantenida por un baño de sal; la retención de líquido en la cámara catalítica fue de 29 ml (a temperatura y presión ambientes), y la velocidad de alimentación de líquido, de alfa-pineno técnico, fue 32 ml/min. Sobre el aparato catalítico se mantuvo una presión de retorno suficiente para mantener completamente en el reactor unas condiciones de fase líquida, siendo la presión de la bomba de 5,6 a 10 kg/cm² manom. El catalizador se activó antes de su uso, purgando el aparato, a presión atmosférica, con hidrógeno gaseoso, pasando desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 180°C en un período de aproximadamente 1 hora. El análisis del producto de isomerización recogido fue 5% de beta-pineno, 2% de canfeno (originalmente presente en la alimentación) y 93% de alfa-pineno.

En una operación similar, salvo en que se realizó a 222°C, bajo condiciones de isomerización en fase vapor, alimentando alfa-pineno técnico (líquido) a 16 ml/min, el análisis del producto de isomerización recogido fue 5,5% de beta-pineno, 2% de canfeno, y el resto alfa-pineno. El tiempo medio de contacto en la zona de reacción fue

30

3 09056



de 0,43 seg.

Ejemplo 3

El aparato usado fue tal como se muestra en la
5 fig. 2, y el catalizador usado fue 5% de paladio metal
con soporte de polvo de carbón vegetal. En el recipiente
26 se cargaron 3 g de catalizador y 100 ml de alfa-pineno
puro. En el recipiente 16 se cargaron inicialmente 900 ml
de alfa-pineno puro. El destilado del recipiente 26, que
10 contenía producto de isomerización, se alimentó continua-
mente a la vasija de destilación 16; el funcionamiento
fue tal como se ha descrito en relación con la fig. 2. Los
niveles de las dos vasijas se mantuvieron sustancialmente
constantes, controlando allí las velocidades de ebulli-
15 ción por el calor suministrado desde fuentes exteriores.
El reflujo exterior de la columna de rectificación se man-
tuvo durante las primeras 23 horas a 11:1, y durante las
últimas 117 horas fue de 5:1. El catalizador se había ac-
tivado con hidrógeno gaseoso durante 1/2 hora a 110-115°C,
20 a presión atmosférica, antes de su uso. Al final de la ex-
periencia de 145 horas, el análisis del producto de isome-
rización acumulado que se destilaba en el recipiente 16
fue el siguiente: 52% de alfa-pineno, 41,5% de beta-pine-
no, 1,6% de pinano y canfeno, 3,2% de limoneno, y 1,6% de
25 p-cimeno. La temperatura de cabeza en la columna de desti-
lación fue de 152-155°C. Esencialmente, se mantuvo la mis-
ma temperatura en el reactor de isomerización catalítica.

Ejemplo 4

30 Se mantuvo una operación semicontinua, como se



ha descrito típicamente en relación con la anterior fig. 4, dejando que se acumulase en la vasija 45 el producto de isomerización que destila. Después de un funcionamiento inicial de 14,5 horas, usando una carga de 225 kg en la

5 vasija 45, el análisis del contenido de la vasija fue 9,7% de beta-pineno, 1,6% de pinano, 4,2% de canfeno, y el resto alfa-pineno. El catalizador usado fue 0,5% de pa

10 ladio metal depositado sobre gránulos de alúmina de 3,2 mm x 3,2 mm, que se habían activado previamente haciendo pasar sobre los mismos hidrógeno gaseoso, a presión atmos

férica y una temperatura de aproximadamente 180°C durante aproximadamente 1 hora. La conversión de alfa- en beta-pi

15 neno en el reactor catalítico fue aproximadamente 5,5% por paso. El reactor trabajó en fase vapor, y el tiempo medio de contacto fue de aproximadamente 0,9 seg. La velo

20 cidad de flujo del destilado rico en alfa-pineno a través del lecho catalítico fue de aproximadamente 11,5 kg/hora, siendo la carga de grado técnico.

Ejemplo 5

20 En otra exploración sobre los catalizadores para la isomerización, se ensayó la catálisis homogénea tipo ión carbonio, usando como catalizador terc-butóxido po

tásico. En un recipiente se cargaron 27,2 g de alfa-pine-

25 no puro y 19,2 g de terc-butóxido potásico (cantidades equimolares), y después se diluyó la mezcla a 200 ml, con sulfóxido de dimetilo. La mezcla se mantuvo durante 6 ho-

30 ras a 65-70°C. El análisis del producto de isomerización fue 3,2% de beta-pineno, el resto alfa-pineno, y no hubo otros productos de isomerización y desproporcionamiento.

3 0 9 0 5 6



En tal operación, el vehículo del catalizador, sulfóxido de dimetilo, tiende a descomponerse a una temperatura de aproximadamente 100°C, de forma que se debe evitar tal temperatura elevada. Se podría esperar que otros alcóxidos C₃-C₆ de metal alcalino, tales como isopropóxido potásico o sódico y terc-pentóxido potásico, dieran una actividad catalítica similar.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 19 de Febrero de 1.964, bajo el número 345.934 parcial, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

N O T A

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

1.- Un procedimiento para la isomerización de alfa-pineno a beta-pineno que incluye poner en contacto alfa-pineno con un catalizador que isomeriza alfa-pineno a beta-pineno, siendo capaz dicho catalizador de participar en la hidrogenación de dobles enlaces olefínicos, bajo condiciones neutras a básicas entre la temperatura ambiente y aproximadamente 300°C, conteniendo inicialmente el alfa-pineno puesto en contacto con dicho catalizador una concentración menor que la concentración de equilibrio



de beta-pineno a la temperatura de contacto.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el alfa-pineno puesto en contacto con dicho catalizador tiene una concentración inicial entre 0 hasta aproximadamente 5% en peso de beta-pineno.

10 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el catalizador es paladio elemental, platino elemental, níquel elemental, rutenio elemental, rodio elemental, un metal alcalino elemental, azufre elemental, yodo elemental, un alcóxido de metal alcalino, cloruro de paladio y/u óxido de platino.

15 4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el catalizador es un metal elemental del grupo VIII de metales que tiene un número atómico entre 28 y 78, inclusive, y el catalizador es activado con hidrógeno.

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador es depositado sobre un soporte inerte.

20 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que el soporte es alúmina.

25 7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 5 ó 6, en el que el catalizador es paladio finamente dividido depositado sobre dicho soporte, formando dicho paladio entre 0,1 y 5% de la composición catalizadora que comprende dicho soporte.

30 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alfa-pineno es puesto en contacto con dicho catalizador a una temperatura entre aproximadamente 150°C y 225°C.

3 09056



9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tiempo de contacto entre el suministro de pineno y el catalizador es al menos aproximadamente 0,05 segundos.

5 10.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alfa-pineno es puesto en contacto con dicho catalizador en la fase de vapor y el tiempo de contacto es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 segundo.

10 11.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el alfa-pineno es puesto en contacto con dicho catalizador en la fase líquida y el tiempo de contacto es de aproximadamente 0,5 a 2 minutos.

15 12.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el catalizador es t-butoxido de potasio.

20 13.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el isomerizado es separado en forma de una fracción enriquecida en beta-pineno y una fracción enriquecida en alfa-pineno, y al menos una parte de la fracción enriquecida en alfa-pineno es reciclada en contacto con dicho catalizador.

14.- Un procedimiento para la isomerización de alfa-pineno a beta-pineno.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dos dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

3 09056



Esta Memoria consta de treinta hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid,

P. 12 MAY. 1955

Alberto de Ezabun
For Forer
Alberto de Ezabun

G.D.S.

M. de

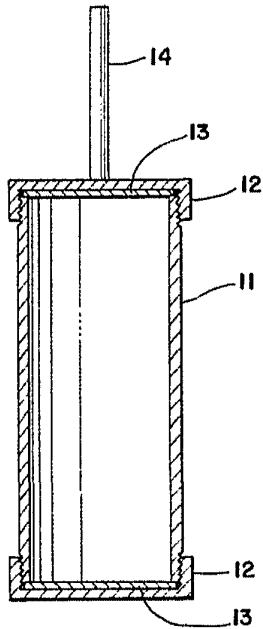


Fig. 1

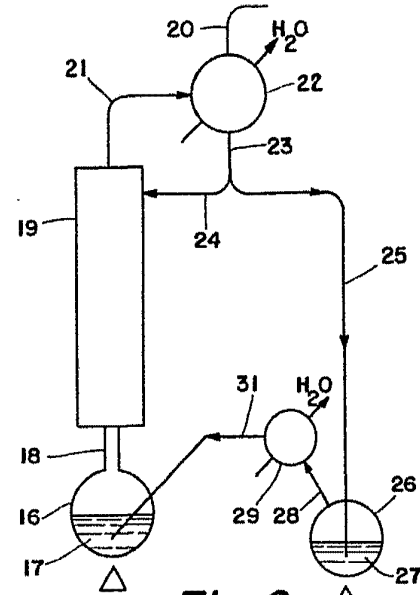


Fig. 2

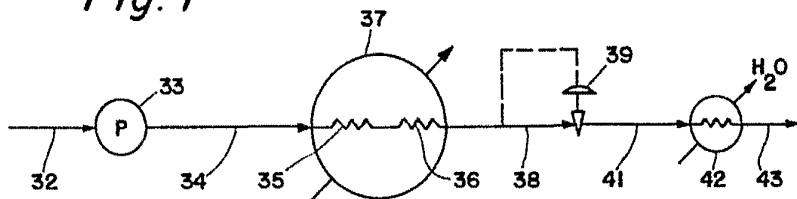


Fig. 3

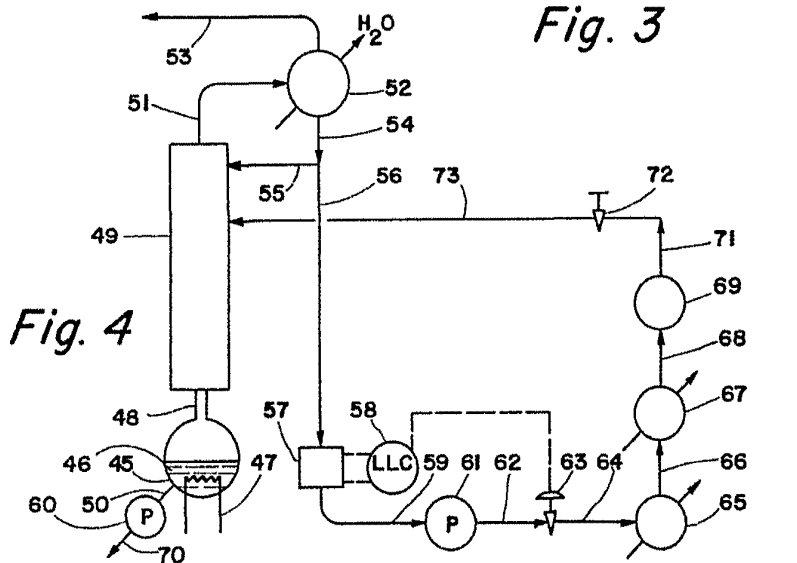


Fig. 4

Alberto de Eleahuri
Alberto de Eleahuri

309656

12 MAY 1955

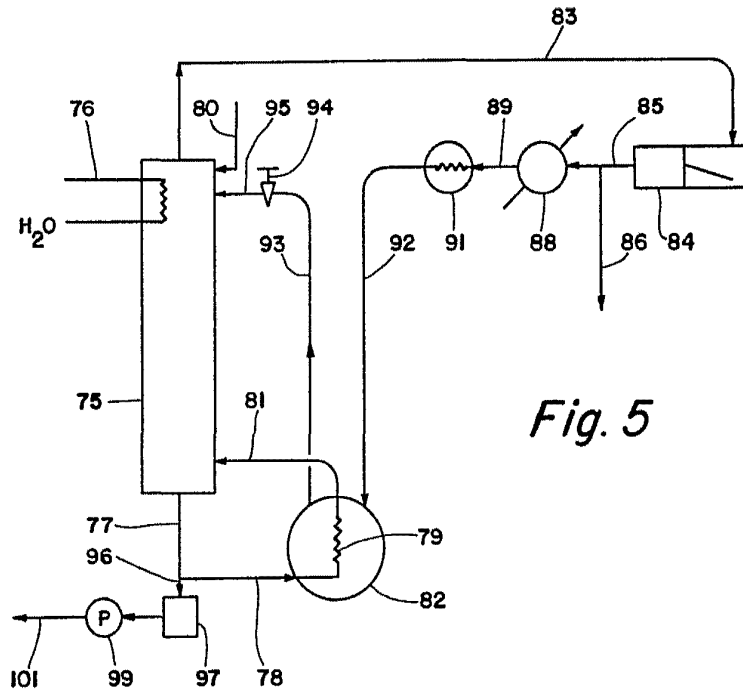


Fig. 5

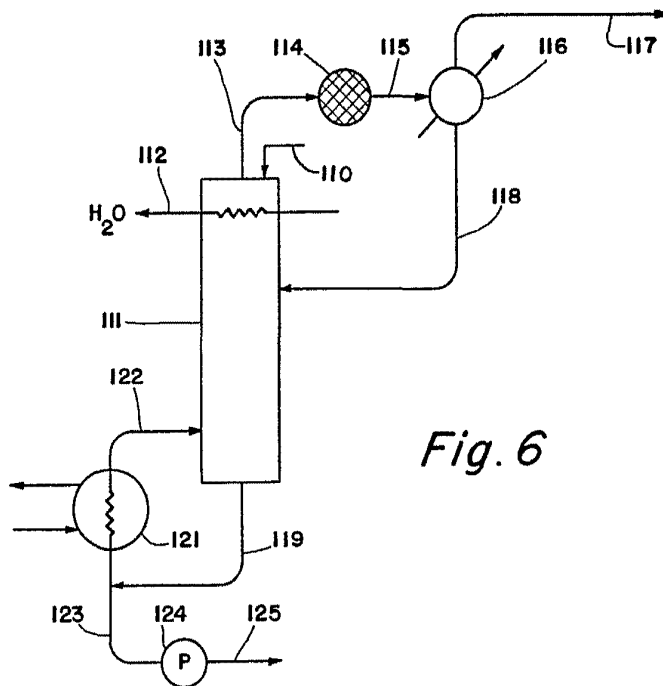


Fig. 6

Alberto de Eschbur
New York