

PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 801-Spain.
=====

327146

327146



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento catalítico para la producción de isopreno".

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, New York, New York 10016,
EE. UU. de A.

El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de isopreno. En particular, este invento se refiere a la producción mixta de isopreno y otro valioso material como es un compuesto de exirano, una oxima, ácido acrílico o -

5.

327146

- 2 -

acrilato u otros similares.

25 JUN 1954



- Tanto el isopreno como los otros materiales tales como el oxirano mencionados anteriormente tienen una importancia comercial muy grande. El isopreno es un importante monómero que encuentra una amplia utilidad en la producción de "goma natural sintética" así como en otros muchos usos. Los compuestos de oxirano como el óxido de propileno tienen igualmente un gran uso en la preparación de diversos polimeros, compuestos de superficie activa y otros usos. Los compuestos del tipo del acrilato son, naturalmente, extraordinariamente valiosos en la formulación de varios materiales poliméricos - mientras que las oximas son valiosas en sí mismas y sirven también como intermediarios útiles en la preparación de otros productos químicos. Aunque ya se conocen procedimientos para la preparación de estos materiales, siempre ha habido mucho por hacer con respecto al punto de vista económico en la producción de estos materiales por procedimientos anteriores.

Es un objeto de este invento proporcionar un procedimiento para la producción de isopreno, cuyo procedimiento implica la coproducción de otro valioso material comercial.

- Otro de los objetos del invento es proporcionar un procedimiento perfeccionado para la producción mixta de isopreno y un compuesto de oxirano.

Otros de sus fines es proporcionar un procedimiento perfeccionado para la producción -



mixta de isopreno y un ácido acrílico o éster acrílico.

5. Otra de las finalidades del invento es proporcionar un procedimiento para la producción mixta de isopreno y una amina oxigenada tal como una oxima.

10. Un objeto particular del invento es proporcionar un procedimiento para la producción mixta de isopreno y óxido de propileno usando propileno, isopentano y aire como los materiales esenciales consumidos en el proceso de elaboración.

Otros fines del invento se evidenciarán en el transcurso de la descripción siguiente:

15. El plano adjunto ilustra la forma esquemática de una manera particular de realización del invento.

20. Según el invento, se oxida isopentano con oxígeno molecular en condiciones para una eficaz conversión del isopentano en 2-metil-2-hidroperoxi butano. Este hidropéroxido (que en adelante se denominará hidropéroxido de isopentano) reacciona catalíticamente con otro material de carga en condiciones tales que el material de carga adicional se convierte en el valioso coproducto mientras que el -
25. hidropéroxido se convierte en el correspondiente alcohol, 2-metil-butanol-2(t-amil alcohol). La mezcla resultante se separa en los diversos componentes y se recupera el citado coproducto. El alcohol se convierte por técnicas de deshidratación y deshidrogenación
30. en el importante producto isopreno.

327146

- 4 -



Las ventajas conseguidas con la -
práctica del invento se hacen fácilmente evidentes.
El isopentano, que normalmente es de escaso valor y
extremadamente difícil de convertir en isoprenos se
5. mejora o asciende en grado a bajo costo al par que -
se emplea para producir productos comerciales valio-
sos y de importancia. El isopentano mejorado en la
forma más valiosa de t-amil alcohol se convierte en-
tonces convenientemente en el valioso producto isopre-
10. no. En el procedimiento del invento se produce un -
efecto notable de cooperación entre sus diversas face-
tas o etapas, puesto que un material que es difícil
de convertir directamente en isopreno se usa en la -
preparación de otro valioso producto químico al par
15. que simultáneamente se convierte en una forma muy ú-
til en la producción de isopreno.

Tomando como referencia el plano,
se oxida isopentano con oxígeno molecular formando -
hidroperóxido de isopentano en la zona de oxidación
20. 1. La oxidación es una reacción de fase líquida lle-
vada a cabo aproximadamente a una temperatura del or-
den de 100°C a 200°C, preferiblemente a 100°C a 160°C,
y a presiones del orden de aproximadamente 7,03 a 56,24
kgs/cm². Como fuente de oxígeno molecular se emplea
25. aire que puede diluirse con gases inertes. No obstan-
te, también se puede emplear oxígeno molecular proce-
dente de otras fuentes. La oxidación se lleva a cabo
en condiciones eficaces para promover la formación -
del hidroperóxido. Se prefieren las conversiones de
30. isopentano por paso del orden del 10 al 50%. Se pue



25 MAY 1954

den emplear varios aditivos para estabilizar el sistema y promover la producción de hidróperóxido.

5. La mezcla de hidróperóxido en hidrocarburo se saca de la zona 1 de oxidación y se hace pasar a la zona 2 en la que el hidróperóxido se hace reaccionar catalíticamente con otro material - tal como el propileno para producir el valioso coproducto y convertir el hidróperóxido en t-amil alcohol.

10. En una modalidad del invento, el hidróperóxido reacciona en la zona 2 con una olefina para convertir la olefina en un compuesto de oxirano y el hidróperóxido en t-amil alcohol.

15. La epoxidación usando hidróperóxido de isopentano se lleva a cabo en presencia de catalizadores de epoxidación que pueden ser compuestos de los siguientes:

Ti, V, Se, Cr, Zn, Nb, Ta, Te, U, Mo, Ta, W y Re. Los catalizadores preferidos son compuestos de Mo, Ti, V, W, Re, Se, Nb, y Te.

20. La cantidad de metal en solución usado como catalizador en el proceso de epoxidación puede variar ampliamente, aunque como regla general es conveniente usar al menos 0,0001 mol y preferiblemente de 0,002 a 0,03 moles por mol del hidróperóxido presente. Las cantidades mayores a aproximadamente 0,1 mol no parecen ofrecer ventaja alguna sobre cantidades menores, aunque se pueden emplear cantidades de hasta 1 mol o más por mol de hidróperóxido.

25. El catalizador permanece disuelto en la mezcla de la

30. reacción a lo largo del proceso y puede volverse a -

327146

- 6 -

25



- usar en la reacción después de la extracción de los productos de la reacción de la misma. Los compuestos de molibdeno comprenden sales orgánicas de molibdeno, los óxidos tales como Mo_3O_3 , MoO_3 , ácido molíbdico, fluoruro de molibdeno, fosfato, sulfuro, y otros. Se pueden usar heteropoliácidos que contengan molibdeno así como las sales de los mismos; como ejemplos se pueden citar el ácido fosfomolíbdico y las sales de sodio y potasio del mismo. Se pueden usar compuestos similares o análogos de los otros metales mencionados, así como las mezclas de los mismos.

- Los componentes catalíticos pueden emplearse en la reacción de la epoxidación en la forma de un compuesto o mezcla que sea soluble en principio en el medio de la reacción. A pesar de que la solubilidad dependerá hasta un cierto grado del medio particular de reacción empleado, una sustancia soluble apropiada comprendida por el invento incluiría compuestos organo-metálicos solubles en hidrocarburo con una solubilidad en metanol a temperatura ambiente de al menos 0,1 gramo por litro. Son formas solubles ilustrativas de los materiales catalíticos los naftenatos, estearatos, octoatos, carbonilos y otros. También pueden usarse diversos quelatos, compuestos de asociación y sales de enol, como por ejemplo, los aceto-acetonatos. Son compuestos catalíticos específicos y preferidos de este tipo para usarse con el invento los naftenatos y carbonilos de molibdeno, vanadio, titanio, tungsteno, renio, niobio, tántalo y selenio. Son muy útiles los compuestos alcoxídicos



como el titanato de tetrabutilo y otros titanatos al
químicos similares.

- Las temperaturas que pueden emplear
se en la epoxidación pueden variar ampliamente depen-
diendo de la reactividad y otras características del
5. sistema particular. Se pueden emplear temperaturas
dentro del amplio margen de 20°C a 200°C, convenien-
temente de 0° a 150°C y, preferiblemente de 50°C a -
120°C. La reacción se lleva a cabo en condiciones -
10. de presión suficientes para mantener una fase líquida.
Aunque se pueden emplear presiones subatmosféricas,
son más convenientes las presiones normalmente compren-
didas entre la atmosférica y 70,31 kg/cm².

- Con respecto al sustrato, los ma-
15. teriales olefinicamente no saturados que se epoxidan
de acuerdo con el invento comprenden olefinas alifáti-
cas y alicíclicas sustituidas y no sustituidas que -
pueden ser hidrocarburos o ésteres o alcoholes o ce-
tonas o éteres o similares. Los compuestos preferi-
20. dos son aquellos que tienen de 2 a 30 átomos de carbo-
no y, preferiblemente, al menos 3 átomos de carbono.
Son olefinas ilustrativas el etileno, propileno, bu-
tileno normal isobutileno, los pentenos, los metil pen-
tenos, los hexenos normales, los octenos, los docece-
25. nos, ciclohexano, metil ciclohexano, butadieno, esti-
reno, metil estireno, vinil tolueno, vinilciclohexe-
no, los fenil ciclohexenos, y otros por el estilo.
Se pueden usar olefinas que tengan halógeno, oxígeno,
azufre y similares que contengan sustitutivos. Estas
30. olefinas sustituidas pueden ilustrarse por el alcohol

327146

- 8 -



alílico, alcohol metálico, ciclohexanol, éter dialílico, metacrilato metílico, oleato metílico, metil -
vinil cetona, cloruro alílico y otros. En general,
5. todos los materiales olefínicos epoxidados por procedimientos anteriores pueden epoxidarse de acuerdo con este procedimiento incluyendo los polímeros olefínicamente insaturados.

Las olefinas bajas con 3 o 4 átomos de carbono en una cadena alifática pueden epoxidarse con ventaja mediante el presente procedimiento.
10. La clase de olefinas comunmente denominadas alfa olefinas u olefinas primarias se epoxidan por el particularmente eficaz procedimiento de este invento. Se sabe en la profesión que estas olefinas primarias, -
15. v.g., propileno, buteno-1, deceno-1, hexadeceno-1, etc., son mucho más difíciles de epoxidar que otras formas de olefinas, a excepción del etileno. Otras formas de olefinas que son mucho más fáciles de epoxidar son las olefinas sustituidas, alquenos con insaturación interna, cicloalquenos y otros por el estilo.
20.

En la epoxidación del substrato, la proporción existente entre el substrato de olefina y los compuestos peroxídicos orgánicos puede variar dentro de una escala muy amplia. En general, -
25. se emplean proporciones molares de grupos olefínicos en los substratos con respecto al hidroperóxido del orden de 0,5:1 a 100:1, convenientemente de 1:1 a 20:1 y, preferiblemente de 2:1 a 10:1. Adicionalmente es
30. conveniente llevar a cabo la reacción para conseguir

327146



la más alta posible conversión de hidroperóxido, preferiblemente de un 50% por lo menos y mejor aún de un 90% por lo menos, en consonancia con selectividades razonables.

5. Se pueden usar sustancias básicas en la epoxidación. Dichas sustancias básicas son - compuestos de metal alcalino o compuestos de metal - alcalinotérreo. Se prefieren en particular los compuestos de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, rubidio, cesio, estroncio y bario. Los compuestos -
10. empleados son aquéllos que sean más solubles en el - medio de la reacción. No obstante, se pueden emplear formas insolubles y resultan eficaces cuando se dispersan en el medio de la reacción. Pueden emplearse
15. los compuestos de ácido orgánico tales como el acetato metálico, naftenato, estearato, octoato, butirato y otros por el estilo. Adicionalmente, también se - pueden emplear sales inorgánicas tales como el carbonato de Na, carbonato de Mg, fosfato trisódico y otros.
20. Las especies de sales metálicas particularmente preferidas comprenden el naftenato de sodio, estearato de potasio, carbonato de magnesio y otras. Se pueden usar hidróxidos y óxidos de compuestos alcalinos y alcalinotérreos. Se dan como ejemplos: NaOH, MgO,
25. CaO, Ca(OH)₂, KOH y otros. Se pueden usar alcóxidos v.g., etilato de Na, cumilato de K, fenato de Na, etc. Se pueden usar amidas tales como NaNH₂ así como las sales de amonio cuaternario. En general se puede -
30. usar cualquier compuesto de metales alcalino o alcalinotérreo que den una reacción básica en agua.

327146

- 10 -

25



- El compuesto se emplea durante la reacción de epoxidación en una cantidad de 0,05 a 10 moles por mol de catalizador de la epoxidación, convenientemente de 0,25 a 3,0 y preferiblemente de 0,50 a 1,50. Se ha averiguado que como resultado de la incorporación del compuesto básico en el sistema de la reacción, se consiguen mejoras notables en la utilización de hidroperóxidos orgánicos en la epoxidación.
- 5.
10. O sea, empleando el compuesto básico el resultado es una mayor producción de compuesto de oxirano basado en el hidroperóxido consumido. Asimismo, del hidroperóxido consumido, se reduce una mayor cantidad al alcohol en lugar de hacerlo a otros productos indeseables mediante el procedimiento del invento.
- 15.
- Adicionalmente, mediante el uso del compuesto básico es posible emplear proporciones más bajas de compuesto insaturado con respecto al hidroperóxido y así mejorar las conversiones del compuesto insaturado al par que se retienen unas selectividades de reacción satisfactoriamente altas.
- 20.
- En una segunda modalidad, el hidroperóxido reacciona en la zona 2 con una amina primaria para formar productos de amina oxigenada como son las quetoximas y el alcohol t-amílico. Las condiciones para esta reacción son las siguientes:
- 25.
- Las temperaturas que pueden emplearse en la epoxidación varían dentro de márgenes muy amplios dependiendo de la reactividad y otras ca
- 30.



- racterísticas de los demás reactivos. Se pueden emplear temperaturas dentro del amplio margen de -10°C a 175°C , convenientemente de 25°C a 130°C y, preferiblemente, de 60°C a 110°C . La reacción se lleva a cabo en condiciones de presión suficiente para mantener una fase líquida en la reacción. Aunque se pueden emplear presiones subatmosféricas, son más convenientes las presiones del orden de la atmosférica a una presión algo mayor.
- 5.
10. Los catalizadores comprenden compuestos de los siguientes: Ti, V, Se, Zr, Nb, Mo, Te, Ta, W, Re, y U. Estos pueden caracterizarse porque forman perácidos o como catalizadores de hidroxilación.
15. La cantidad de metal en solución empleada como catalizador en el procedimiento puede variar dentro de márgenes amplios, aunque como regla general es conveniente usar al menos $1 \cdot 10^{-5}$ mol y preferiblemente de $1 \cdot 10^{-3}$ a $1 \cdot 10^{-2}$ mol por mol de hidróperóxido presente. Las cantidades mayores de 0,1 mol no parece que ofrezcan ventaja alguna sobre las cantidades menores. El catalizador permanece disuelto en la mezcla de la reacción a lo largo del proceso de elaboración y puede volverse a usar en la reacción después de su separación de los productos de la reacción. La proporción de hidróperóxido con respecto a la amina es del orden de 0,01 a 10 moles por mol de amina, preferiblemente de 0,5 a 2.
- 20.
- 25.
30. Los compuestos de molibdeno comprenden las sales orgánicas de molibdeno, los óxidos



- tales como Mo_2O_3 , MoO_2 , ácido molíbdico, MoO_3 , los -
cloruros de molibdeno y los oxiclорuros de molibdeno,
fluoruro de molibdeno, fosfato, sulfuro y otros. Pue-
den usarse los heteropoliácidos que contengan molibde-
5. no así como las sales de los mismos; se dan como ejem-
plos las sales fosfomolíbdicas y las de sodio y pota-
sio. Se pueden usar compuestos correspondientes o -
análogos de los otros metales mencionados anteriormen-
te.
10. Se ha descubierto que los compues-
tos de titanio tienen una inesperada y sorprendente
utilidad en esta reacción. Se ha descubierto que -
los compuestos de titanio son extraordinariamente efi-
caces en la reacción de hidroperóxidos orgánicos con
15. las aminas.
- Se pueden usar compuestos inorgá-
nicos así como orgánicos de titanio, aún cuando los
compuestos orgánicos dan mejores resultados. Los com-
puestos preferidos de titanio son los ésteres o sa-
20. les de ácidos orgánicos y preferiblemente se derivan
de alcoholes alifáticos o aromáticos y ácidos orgá-
nicos. Son ejemplos específicos el tetra n-butyl ti-
tanato, di n-butyl di (2, 6-t-butyl p-cresil) titana-
to, n-butyl trioleoil titanato, tetra o-cresil tita-
25. nato, tetra t-butyl titanato, naftenato de titanio,
estearato de titanio, etilhexoato de titanio, acetato
de titanio y otros similares. También son útiles -
los compuestos inorgánicos tales como el tetracloru-
ro de titanio y otros por el estilo.
30. Con compuestos de titanio que hi-



drolizan rápidamente, es deseable separar el agua - de oxidación de la zona de reacción durante la reacción por azeotropismo con benceno o similar.

- Para llevar a la práctica el presente invento, se pueden emplear componentes catalíticos en la forma de un compuesto o mezcla que sea en principio soluble en el medio de la reacción. A pesar de que la solubilidad dependerá hasta un cierto grado del medio particular de reacción empleado, las sustancias solubles apropiadas utilizadas en el invento comprenderían los compuestos organometálicos solubles en hidrocarburo que tengan una solubilidad en metanol a temperatura ambiente de por lo menos 0,1 gramo por litro. Son formas ilustrativas de materiales catalíticos los naftenatos, estearatos, octoatos, carbonilo y otros. También se pueden usar diversos quelatos, compuestos de asociación y sales de enol, como por ejemplo, los aceto-acetonatos. Son compuestos catalíticos específicos y preferidos de este tipo para uso en el invento los naftenatos y carbonilos de molibdeno, vanadio y tungsteno y especialmente los diversos compuestos de titanio.

El tiempo de reacción de oxidación puede variar dependiendo de la conversión deseada.

- Se pueden emplear tiempos muy cortos de reacción cuando se desee una conversión baja o se empleen materiales muy activos. Normalmente, los tiempos de reacción que se emplean suelen ser de 1 minuto a 6 horas y preferiblemente de 5 minutos a 2 horas.

- Las aminas usadas son primarias y



- el grupo de amina puede enlazarse a un átomo de carbono saturado primario o secundario, y pueden contener de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 16 átomos de carbono, v.g., benzilamina, isopropilamina, n-butilamina, ciclohexilamina, ciclooctilamina, ciclododecilamina y grupos similares alifáticos saturados sustituidos con amina, que pueden ser cíclicos o acíclicos, cuyos grupos pueden contener sustitutivos cíclicos, arílicos o alquílicos.
- 5.
10. La concentración de la amina en la mezcla de la reacción puede ser del orden del 5 al 60% en peso, preferiblemente del 5 al 15%.
15. La concentración de hidroperóxido en la mezcla de la reacción de oxidación al principio de la reacción será normalmente del 1% o mayor aunque se pueden usar y son eficaces concentraciones menores.
20. La reacción se lleva a cabo apropiadamente prácticamente en ausencia de agua. Se pueden tolerar cantidades relativamente pequeñas de agua durante la reacción pero es preferible excluir el agua del sistema durante la mayor parte de la reacción.
25. Ofrece mayores ventajas que el procedimiento se realice en presencia de un disolvente.
30. El disolvente o diluyente preferido es t-butanol. No obstante, se pueden usar otros alcoholes tales como el t-amil alcohol, di-metil propil carbinol, metil dietil carbinol, dimetil fenil carbinol y otros. También se pueden usar alcoholes



primario o secundarios, tales como metanol, etanol, n- o i-propanol, i- o n- o s-butanol así como pentanoles de hexanoles análogos. Asimismo, se pueden usar éteres tales como los éteres dietílicos y cetonas tales como la ciclohexanona. Los hidrocarburos aromáticos bajos son disolventes apropiados así como los hidrocarburos clorados de una temperatura baja de ebullición incluyendo el clortolueno.

5. Cuando la oxima producida se emplea como producto intermedio para síntesis adicional, se puede usar oxima cruda. Si se ha de trasponer la oxima, se puede mezclar un ácido como puede ser el sulfúrico con la oxima y calentarse, de la forma conocida, para convertir la ciclohexanona en caprolactama.

10. Una característica importante del invento es que la ciclohexil hidroxilamina puede elaborarse y posteriormente oxidarse al aire para obtener la oxima. La preparación de este producto ofrece la ventaja de que solamente se consume 1 mol de hidropéroxido en su elaboración mientras que se necesitan dos moles para producir oxima.

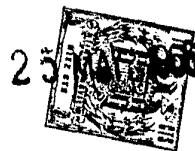
15. En una tercera modalidad el hidropéroxido se hace reaccionar en la zona 2 con un aldehído no saturado para formar un ácido no saturado o éster y convertir el hidropéroxido en t-amil alcohol.

20. La reacción del hidropéroxido de isopentano con la acroleína o metacroleína puede realizarse en cualquier disolvente o diluyente apropiado, pero se prefiere el alcohol amílico terciario pa

30.

327146

- 16 -



ra la elaboración del ácido, usándose un alcohol esterificante para preparar directamente el éster, cuando se desee. Generalmente, este último alcohol es primario, o algunas veces secundario, preferiblemente con 1 a 12 átomos de carbono.

5. Se pueden usar otros alcoholes tales como el t-butil alcohol, dimetil propil carbinol, metil dietil carbinol, dimetil fenil carbinol, y otros, para preparar el ácido. Se pueden usar alcoholes primario y secundarios, tales como el metanol, etanol, N- ó i-propanol, i- o n- o s-butanol o los pentanoles o hexanoles similares. También se pueden usar para la preparación del ácido, ésteres tales como los dietil éteres ésteres, cetonas tales como la acetona; o ácidos tales como el ácido acético y otros así como los ésteres de los mismos tales como los metílicos, etílicos, propílicos, butílicos y otros. Los hidrocarburos aromáticos bajos son apropiados así como los hidrocarburos clorados de temperatura baja de ebullición incluyendo el clortolueno. Se pueden usar otros hidrocarburos saturados y aún no saturados incluyendo los butilenos purificados, hexilenos, trímeros o tetrámeros de propileno, o dímeros o trímeros de butileno usando presión apropiada para mantener el disolvente en fase líquida.

20. Se pueden usar catalizadores alternativos para la reacción del hidroperóxido y aldehído no saturado, pero es preferible el ácido crómico para la preparación del ácido. Otros catalizadores pueden incluir ácido fosfomolibdico, ácido tungsto-



crómico, ácido selenocrómico, ácido fosfovanádico y otros.

- Para producir el éster metílico - directamente del aldehído, la reacción se lleva a ca
5. bo convenientemente añadiendo el hidroperóxido o mezcla del mismo junto con un compuesto de reducción-oxidación a una solución del aldehído alfa, beta-ctilénico en el medio reactivo elegido, por ejemplo metanol o similar. Un ión ferroso o férrico es un agente
10. particularmente útil de reducción-oxidación y puede introducirse añadiendo cloruro ferroso o férrico u otra sal de hierro soluble a la mezcla de la reacción. No obstante, se puede usar cualquiera de los otros muchos agentes o compuestos de reducción-oxidación
15. conocidos en lugar de los iones ferrosos o férricos, o junto con ellos, en el nuevo procedimiento. Ejemplos apropiados de dichos compuestos de reducción-oxidación comprenden los iones de otros metales
20. pesados que pueden existir en diversos estados de valencias como por ejemplo los iones cobaltosos, manganosos, cuprosos, titanosos, cromosos, vanadosos y otros similares.

- En algunos casos se pueden usar bisulfito de sodio, ácido l-ascórbico, sulfoxilato de
25. formaldehído sódico, azúcares de reducción y otros, para reducir los iones de valencias más altas. El compuesto reductor o mezcla de compuestos usados se emplea en una cantidad equivalente o en exceso a, por ejemplo, hasta un 10% aproximadamente de la cantidad
30. estequiométrica para la reducción del t-butil hidro-

327146

- 18 -



peróxido. En lugar de una cantidad estequiométrica de iones ferrosos se puede, si se desea, usar en el proceso de elaboración una pequeña cantidad de un metal multivalente, preferiblemente ión férrico o ferroso junto con otra de los mencionados compuestos de reducción en cantidad estequiométrica que sirva para reducir el ión férrico a ión ferroso tan pronto como se forme el ión férrico.

El ión ferroso es el promotor preferible en este tipo de operación y se usa con ventaja en cantidades de aproximadamente 0,25 a 1 equivalente por mol de hidroperóxido empleado. En cualquier caso, se puede emplear una temperatura de -20°C a -150°C aproximadamente aunque es preferible emplear temperaturas de aproximadamente 0° a $+20^{\circ}\text{C}$ al objeto de reducir al mínimo las pérdidas de aldehído por volatización o reacción secundaria. El tiempo de la reacción carece de importancia.

En otra forma de realización, la reacción se lleva a cabo añadiendo hidroperóxido de isopentano o una mezcla que lo contenga y un compuesto de reducción-oxidación a una solución de un aldehído como puede ser un aldehído alfa, beta-etilénico en el alcohol primario o secundario reactivo apropiado, por ejemplo, metanol, etanol u otro alcohol no terciario que tenga hasta unos 12 átomos de carbono en la molécula. El ión ferroso o férrico es el compuesto de reducción-oxidación preferido y se puede introducir añadiendo cloruro ferroso o férrico u otra sal de hierro o sales de hierro solubles en la mez-



- cla de la reacción; los cloruros y bromuros son las sales preferidas. Otros compuestos de reducción-oxidación que pueden usarse en lugar de los iones férricos o ferrosos o junto con ellos en el nuevo procedimiento comprenden iones cobaltosos, manganesos, estánicos, cerosos, níquelosos, plomosos, cromosos, vanádicos y otros, en solución, o las mezclas de los mismos. Estos metales tienen números atómicos 22 a 28, 50, 58 a 82.
- 5.
10. El compuesto de reducción-oxidación o las mezclas del mismo pueden emplearse en cantidades estequiométricas con relación al hidroperóxido o en exceso de las mismas; v.g., hasta el doble de la cantidad. No obstante, se pueden obtener los
15. mismos resultados con cantidades menores a las estequiométricas y en general son preferibles. En general se usa al menos 0,05 de equivalente de compuesto o compuestos de reducción-oxidación por equivalente de hidroperóxido; una escala conveniente es la comprendida entre 0,1 del equivalente y el equivalente
20. de compuesto por equivalente de hidroperóxido. Comparada con el procedimiento del ión cúprico, esta modificación puede considerarse como catalítica en vista de la menor cantidad de ión empleada.
25. Los compuestos de reducción-oxidación pueden emplearse en cualquiera de sus estados de valencia. Por ejemplo: se obtienen resultados igualmente buenos con cloruro ferroso o con cloruro férrico. A veces es conveniente un medio ácido y se
30. consigue añadiendo una pequeña cantidad de ácido sul



- fúrico o clorhídrico u otro ácido fuerte en la mezcla de la reacción. Se puede emplear un par de reduc
ción-oxidación, por ejemplo ferroso-férrico o cobalto
so-cobáltico y otros semejantes, o un par mixto tal
5. como cobaltoso-férrico, manganoso-estánico y otros.

- A pesar de preferirse los cloruros
y bromuros, se pueden emplear compuestos que contengan
otros aniones al llevar a la práctica esta modalidad
para producir ésteres. Estos dan resultados -
10. similares a los de los Ejemplos 1 y 2 y o bien los -
haluros de hierro o sus mezclas son los preferidos.

- Para la preparación directa del -
éster, se puede emplear aldehído, el hidroperóxido,
el alcohol tal como metanol u otro y ácido crómico -
15. (o ácido fosfomolibdico, tungstocrómico, selenocrómi
co, fosfovanádico u otros).

- La concentración del aldehído o -
acroleína en la mezcla de la reacción puede ser del
orden del 1 al 50% en peso, preferiblemente del 10
20. al 20%. La temperatura de la reacción puede ser de
-50°C a +150°C., convenientemente de 0°C a 100°C, y
preferiblemente del orden de la temperatura ambiente
o algo inferior hasta los 60°C. La presión puede -
25. ser la atmosférica, superior o inferior, y el tiem-
po de reacción puede oscilar entre 10 minutos y 6 ho-
ras, preferiblemente entre 0,5 y 3 horas. En muchos
casos es apropiado un tiempo de reacción de una ho-
ra.

- La proporción del hidroperóxido -
30. es del orden de 0,1 a 2 moles por mol de acroleína,



preferiblemente de 0,5 a 1,0.

El procedimiento puede realizarse en tandas, o de una forma intermitente o continua. Con respecto a ésta última forma de elaboración, la reacción puede llevarse a cabo en una zona alargada de reacción tal como un tubo o una torre o una pluralidad de reactores conectados en serie y el hidropéroxido puede introducirse en puntos espaciados a lo largo del recorrido del flujo de la solución o mezcla.

Si se desea producir un éster de ácido metacrílico partiendo del ácido, se puede añadir el alcohol apropiado a la mezcla de la reacción. La mezcla de la reacción que contiene el alcohol añadido, como puede ser metanol, se calienta para efectuar la esterificación y separar el agua formada. Entonces se puede separar la mezcla en fracciones por destilación. Cualquier catalizador presente permanece en el residuo y puede recuperarse y volverse a usar en la operación de oxidación. También son posibles otras modalidades.

La mezcla de la reacción pasa de la zona 2 a la zona 3 de separación en la que mediante operaciones apropiadas de destilación se resuelve la mezcla en sus componentes. En el plano se ha representado que el coproducto se separe por vía de la línea 4.

El t-amil alcohol se separa por la línea 5 y pasa a la zona de deshidratación 6. Aunque la zona de separación se representa de una forma

327146

- 22 -

25



5. simple, dicha zona comprende de preferencia una serie de columnas de destilación. En estas columnas se recupera la parte sin reaccionar de los materiales de la carga y se recicla de una forma apropiada en el proceso (no representada). El catalizador también se recupera y recicla.

10. El t-amil alcohol se deshidrata para formar isopenteno en la zona 6. Las condiciones de deshidratación son, por ejemplo, temperaturas del orden de 100° a 350°C, preferiblemente de 150° a 250°C, presiones de la atmosférica a aproximadamente 3,51 kg/cm² y catalizadores tales como la alumina, titanio, silicio, MgO, ZnO, y ThO₂.

15. Se hace pasar el isopenteno a la zona de deshidrogenación 7 en la que se deshidrogena para formar isopreno. Las condiciones ilustrativas de la deshidrogenación son: temperaturas de 500 a 800°C preferiblemente 600° a 700°C, presiones de 0,35 a 3,51 kg/cm², preferiblemente de 1,05 a 2,10 kg/cm² y se pueden usar catalizadores tales como Cr₂O₃, F₂O₃, ZnO, CoO, y sus mezclas.

20. El efluente de deshidrogenación se fracciona en la zona 8 y se recupera el producto isopreno.

25. Se hará evidente a los expertos en la materia que se pueden realizar modificaciones de las formas explicadas de realización del invento. Por ejemplo, el t-amil alcohol puede convertirse en isopreno mediante varias formas distintas de realización.

30. El t-amil alcohol puede oxidarse al glicol y



- posteriormente deshidratarse para formar el isopreno. Como variante, el t-amil alcohol puede deshidratarse para formar una olefina, cuya olefina se convierte - entonces al epóxido y posteriormente al glicol y finalmente se deshidrata. Asimismo, el t-amil alcohol puede someterse a una deshidratación simultánea y deshidrogenación con una producción directa de isopreno.
- 5.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento.

10. EJEMPLOS

Oxidación de Isopentano

- Se oxida isopentano que contiene en peso un 0,4% de hidroperóxido butílico como iniciador con un 10% de O_2 a $140^{\circ}C$, $35,15 \text{ kg/cm}^2$ durante 3,7 horas en un autoclave de acero. La conversión es del 25%. La selectividad a hidroperóxido es del 50%. El efluente se destila a presión atmosférica para que se separe el isopentano sin reaccionar dejando como residuos un 52% en peso de hidroperóxido de isopentano en t-amil alcohol primario.
- 15.
- 20.

Epoxidación

- Se calienta una mezcla de 100 gramos del concentrado anterior (0,5 moles de hidroperóxido), 168 gramos (4 moles) de propileno y 1,0 gramo de naftenato de molibdeno con un contenido del 5% de Mo en un recipiente de presión a $100^{\circ}C$ durante 2 horas. El efluente se destila en una columna de cinco placas a una velocidad o proporción de reflujo de 5/1 y a presión atmosférica para recuperar el propileno, óxido de propileno y t-amil alcohol de la forma siguiente.
- 25.
- 30.

327146

25



te:

<u>Fracción</u>	<u>Temperatura en Cabeza, °C</u>	<u>Cantidad gms</u>	<u>Componente principal</u>
1.	-46 a -30	150,0	Propileno
2.	30 a 33	1,4	-
3.	33 a 36	22,0	Oxido de Propileno
4.	36 a 90	2,1	
	90 a 96	4,0	Metil isopropil cetona
5.	96 a 103	84,0	t-amil alcohol

La producción de óxido de propileno basada en el hidropéroxido es del 78% y la conversión del hidropéroxido es sensiblemente completa.

La cetona se hidrogena mediante un catalizador de cromita de cobre a 3,51 kg/cm² y 150°C y el alcohol se combina con el t-amil alcohol.

Deshidratación

Los alcoholes mezclados se deshidratan en fase de vapor mediante alumina a 250°C a un LHSV de 1 y a presión atmosférica. La conversión es del 95% con un 98% de selectividad a isopentenos.

El efluente de la deshidratación se destila en un alambique de 5 placas a una proporción de reflujo de 2/1 y los productos se recuperan de la forma siguiente:

<u>Fracción</u>	<u>Temperatura en cabeza, °C</u>	<u>Porcentaje en peso de carga</u>	<u>Componente principal</u>
1.	hasta 30	0,5	-
2.	30 a 40	74,0	Isopentenos
3.	residuo	25,5	Alcohol sin convertir, agua y restos pesados.



Deshidrogenación de Isopentenos

El catalizador se compone de 78,5 MgO, 20 Fe₂O₃, 5 CuO, y 5 K₂O (partes en peso). Las condiciones de la operación son:

Velocidad de alimentación (volúmenes de vapor de hidrocarburo (STP) vol. de catalizador/hora)	476
Volúmenes vapor/vol. hidrocarburo	7/1
Temperatura °C	648,8
Conversión	42%
Selectividad a Isopreno	65%

5. El efluente se somete a destilación extractiva para separar el isopreno. En una columna de 50 placas a 1,75 kg/cm² el efluente se destila usando acetona acuosa en una cantidad por volumen de 2 partes de acetona acuosa por parte de carga de hidrocarburo. El isopreno mezclado con un disolvente se extrae como un producto de vapor de la corriente sacada de un punto cualquiera de la altura en la torre de destilación. El isopreno se separa de esta corriente mediante extracción de agua del disolvente.
- 10.
- 15.

Oxidación de Isopentenos

- Una parte de los isopentenos que contienen 50 ppm de cobalto como naftenato se oxidan a 130°C, 35,15 kg/cm² con aire, Al 10% de conversión la selectividad a epóxidos es del 55%. Los epóxidos se separan mediante destilación a presión atmosférica en una columna de 5 placas a una proporción de reflujo de 5/1.
- 20.



Fracción	Temperatura en Cabeza, °C	Porcentaje en peso de carga	Componente principal
1.	30 - 40	87,0	Isopentenos
2.	40 - 70	0,5	-
3.	70 - 83	6,0	Epóxidos
4.	residuo	6,5	-

5. Los epóxidos se deshidratan mediante un catalizador de toria a 400°C y una velocidad de espacio por hora de líquido de 0,3. La conversión de epóxido es del 100% y el análisis del efluente muestra un 74% de producción de isopreno. El efluente se destila en una columna de 20 placas a una proporción de reflujo de 10/1 a presión atmosférica y se recupera isopreno en una cantidad del 35% del efluente a una temperatura en cabeza de 33-36°C.

10. Oxidación de Amina Primaria

15. Se refluje una solución de 19,8 - gramos (0,2 moles) de ciclohexilamina en 112 gramos de benceno que contiene 0,002 moles de tetra-n-butil titanato, con un condensador en cabeza y un separador de agua. Se añaden a esta solución 20,0 gramos del hidroperóxido concentrado obtenido anteriormente (que contiene 0,1 mol de hidroperóxido) durante un periodo de 10 minutos de duración. Después de completar esta adición, se refluje la mezcla resultante a 82°C durante 1 hora más. Al analizar la mezcla de la reacción resultante mediante cromatografía del gas se descubre que contiene 0,036 moles de oxima de ciclohexanona. Esto representa un 72% de producción basada en el hidroperóxido. La conversión -

327146



de hidropéroxido es del 100%. La mezcla resultante de la reacción se destila al objeto de separar las - diversas fracciones del producto. La destilación se realiza en una columna de 10 placas a una proporción de reflujo de 5/1 a presión atmosférica.

<u>Fracción</u>	<u>Temperatura en Cabeza, °C</u>	<u>Peso en gramos</u>	<u>Composición</u>
1.	79 - 82	96	Benceno
2.	82 - 103	17,5	Alcoholes C ₅ y cetonas
3.	103 - 130	1,5	-
4.	130 - 136	14,5	Ciclohexilamina

El residuo que contiene la oxima se destila en flash a 5 mm Hg para separar la oxima en cabeza como producto.

Oxidación a Metacroleina

10. Se reacciona una solución de 7,5 gramos de metacroleina (0,107 moles) 17,3 gramos del concentrado de hidropéroxido anterior (que contiene 0,086 moles de hidropéroxido) y 0,25 gramos de Cr₂O₃ en 35 gms de t-butanol anhidroso durante 4 horas a 15. 45°C. La conversión de hidropéroxido es del 91%. El análisis del efluente de la reacción muestra que se convierte un 74% de la metacroleina, siendo la selectividad a ácido metacrílico del 52%. El efluente se destila de una manera fraccional al objeto de separar los componentes y la mezcla de metilpentanoles se 20. convierte a isopreno en la forma descrita anteriormente.

La destilación se realiza en un alambique de 5 placas a presión atmosférica.

327146

- 28 -



- Se recuperan 1,9 gramos de metacroleína a 50-53°C y t-butanol a 82-83°C. Los residuos se extraen con 100 ml de solución de NaHCO₃ acuosa - al 5%. La fase acuosa se acidula con HCl, se extrae con éter y se evapora el éter dejando 4,9 gramos de residuo que contiene 3,5 gramos de ácido metacrolíco. La fase orgánica de la extracción de bicarbonato se destila a presión atmosférica en un alambique de 5 placas a una proporción de reflujo de 3/1 y se toma una fracción a 100-104°C consistente principalmente en t-amil alcohol (13 gms).
- 5.
- 10.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente - presentada en Norteamérica con fecha 25 de Mayo de 1.965, bajo el número Ser. No. 458.614, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye - la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA PRODUCCION DE ISOPRENO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.
- 25.

- 1ª.- Procedimiento catalítico para la producción de isopreno, caracterizado porque - comprende la reacción catalítica de hidroperóxido de
- 30.



327146

isopentano, con un segundo reactivo en condiciones de reacción eficaces para convertir dicho segundo reactivo en un producto de oxidación y dicho hidroperóxido en t-amil alcohol, que por deshidratación

5. se convierte en isopreno.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho segundo reactivo se elige del grupo formado por una olefina, una amina primaria y un aldehído olefinicamente insaturado.

10.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como catalizador de epoxidación se usan compuestos de los metales Mo, Ti, V, W, Re, Se, Nb y Te, que sean solubles en la mezcla de reacción y estando presente en una concentración comprendida entre 0,002 y 0,03 moles por mol de hidroperóxido.

15.

4ª.- Procedimiento catalítico para la producción de isopreno; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en el adjunto dibujos.

20.

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

25 MAY 1968

Madrid,

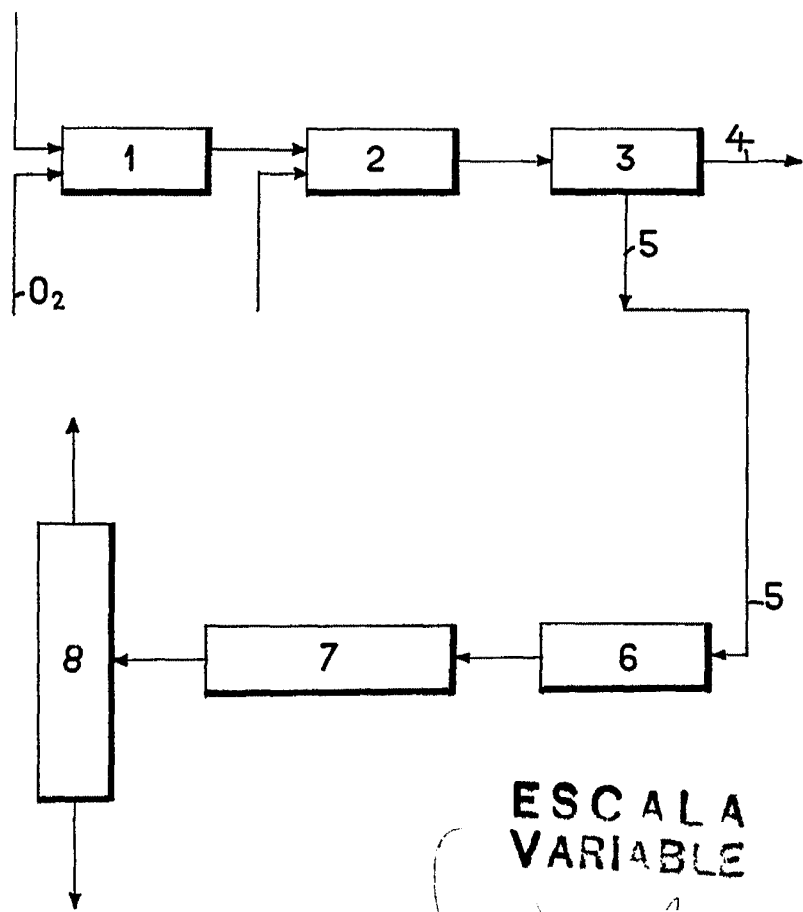
HALCON INTERNATIONAL, INC.,

GOMEZ ACEDO Y MODET

D. D. Firmado: F. ...

327146

25 MAY 1968



ESCALA VARIABLE

ESCALA VARIABLE

25 MAY 1968

MADRID. _____
HALCON INTERNATIONAL, INC.
J. GOMEZ S. A. E. C. Y MODEI
A. p. Firmado: L. Hernández Ruiz