



Ref: Your Case No. 820.Spain.

327147

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento catalítico para la producción de isopreno".

=====

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

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento nuevo y perfeccionado para la producción de isopreno. En particular este invento se refiere a la producción mixta de isopreno y otro valioso material como puede ser un compuesto de oxirano, una

5.

327147

- 2 -

25 MAY 1951



oxima, ácido acrílico o acrilato u otros similares.

- Tanto el isopreno como los demás materiales tales como el oxirano mencionados tienen una gran importancia comercial. El isopreno es un importante monómero que encuentra una gran utilidad en la producción de la denominada "goma natural sintética", así como en otros usos diversos. Los compuestos de oxirano como el óxido de propileno tienen igualmente un gran uso en la preparación de diversos polímeros, compuestos de acción superficial y otros usos. Los compuestos del tipo del acrilato son, naturalmente, extraordinariamente valiosos en la formulación de diversos materiales polímeros, mientras que las oximas son valiosas en sí y sirven además como productos intermedios útiles para la preparación de otros productos químicos. A pesar de que ya se conocen procedimientos para la preparación de estos materiales, siempre ha quedado mucho por hacer en el campo económico con respecto a la producción de estos materiales por procedimientos anteriores.
5. Tanto el isopreno como los demás materiales tales como el oxirano mencionados tienen una gran importancia comercial. El isopreno es un importante monómero que encuentra una gran utilidad en la producción de la denominada "goma natural sintética", así como en otros usos diversos. Los compuestos de oxirano como el óxido de propileno tienen igualmente un gran uso en la preparación de diversos polímeros, compuestos de acción superficial y otros usos. Los compuestos del tipo del acrilato son, naturalmente, extraordinariamente valiosos en la formulación de diversos materiales polímeros, mientras que las oximas son valiosas en sí y sirven además como productos intermedios útiles para la preparación de otros productos químicos. A pesar de que ya se conocen procedimientos para la preparación de estos materiales, siempre ha quedado mucho por hacer en el campo económico con respecto a la producción de estos materiales por procedimientos anteriores.
10. Uno de los objetos de este invento es proporcionar un procedimiento para la producción de isopreno, cuyo procedimiento comprende la producción mixta de otro valioso material comercial.
15. Otro de los fines del invento es proporcionar un procedimiento perfeccionado para la producción mixta de isopreno y un compuesto de oxirano.
20. Otra finalidad del invento es proporcionar un procedimiento perfeccionado para la producción mixta de isopreno y un ácido acrílico o éster acrílico.
25. Otro objeto del invento es proporcionar un pro-
- 30.



cedimiento para la producción mixta de isopreno y una amina oxigenada tal como una oxima.

5. 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 materiales esenciales consumidos en el proceso de elaboración.

10. Otras finalidades del invento se harán evidentes en el transcurso de la descripción siguiente del mismo.

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

15. De acuerdo con el invento, un hexano o mezcla apropiada de hexanos que tengan una estructura conveniente para la producción de isopreno se oxida para formar el hidroperóxido o hidroperóxidos correspondientes. Este hidroperóxido reacciona de una forma catalítica con otro material de carga en tales condiciones que el material adicional de carga se convierte en un coproducto valioso mientras que el hidroperóxido se
20. convierte en el alcohol o mezcla de alcoholes correspondientes. La mezcla resultante se separa en los diversos componentes y se recupera dicho coproducto. El alcohol se convierte por deshidratación y técnicas de
25. destilación pirolizante en el importante producto de isopreno.

30. Se consiguen ventajas de importancia mediante la práctica del invento. Un hidrocarburo que normalmente tiene poco valor se eleva de grado a muy bajo costo al par que se usa para producir compuestos comerciales

327147

- 4 -



valiosos y de importancia. El hexano mejorado en la forma más valiosa de alcohol se convierte entonces convenientemente en el valioso producto de isopreno. En el procedimiento del invento se produce un efecto notable de cooperación entre sus diversas facetas 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 que simultáneamente se convierte en una forma muy útil en la producción del isopreno.

Tomando el plano como referencia, el material hexano de carga es más fácilmente disponible como una fracción de hexano normal que contiene diversas cantidades de isómeros de hexano así como contaminantes tales como benceno y ciclohexano. En una primera etapa de una forma preferida de realización del invento, la fracción de hexano normal según se halla disponible en el mercado se convierte mediante una operación apropiada de isomerización en la zona de isomerización 1 en una mezcla de isómeros de hexano. Los hexanos isómeros convenientes para la práctica de este invento son: 2-metilpentano y 3-metilpentano. Se hará evidente que estos materiales, si se hallan disponibles, pueden emplearse directamente. Puesto que se encuentran más fácilmente disponibles las fracciones de hexano normal es necesario generalmente someter estos materiales a la isomerización.

Se ha escrito mucho sobre la isomerización del n-hexano. Se emplean catalizadores tales como $AlCl_3$ o catalizadores del tipo de hidrogenación como es el ní

327147

- 5 -

25 MAY. 1960



- quel sobre sílice-alúmina, óxido molibdicó, sulfuro de tungsteno, platino o paladio en presencia de hidrógeno. Se pueden emplear cualquiera de los métodos conocidos pero es preferible emplear aquellos que actúen mejor en temperaturas elevadas al objeto de aumentar la producción de los isómeros deseados. Esta última clase comprende los catalizadores del tipo de hidrogenación. Las condiciones de isomerización varían ampliamente dependiendo del catalizador empleado y de la conversión deseada. Unas condiciones apropiadas comprenden temperaturas de 100°C a 400°C, preferiblemente de 150°C a 350°C, presiones de la atmosférica a 70,31 kg/cm², preferiblemente de 7,03 a 35,15 kg/cm² y proporciones molares de hidrógeno con respecto al hidrocarburo de 1/1 a 5/1, preferiblemente 2/1 a 4/1. Las isomerizaciones se realizan preferiblemente en la fase de vapor. Mediante este tipo de isomerización se puede obtener partiendo del n-hexano, un isomerizado que contiene aproximadamente un 50 % de 2 + 3-metilpentano, a una selectividad general a hexanos de cadena ramificada de aproximadamente el 95 %. El n-hexano sin convertir y los isómeros no deseados se separan por destilación o procedimiento equivalente y se reciclan según se indica por vía de la línea 3 de la zona de separación 2.
5. En la zona de oxidación 4, la mezcla de isómeros de hexano (2 y 3-metilpentano) se oxida con oxígeno molecular al objeto de convertir estos hidrocarburos en los hidroperóxidos terciarios 2-metil-2-hidroperoxipentano y 3-metil-3-hidroperoxipentano. La oxidación del hidrocarburo se lleva a cabo en la fase líquida a tem-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

327147

- 6 -

25 MAR 1960



- peraturas del orden de 100°C a 200°C , preferiblemente de 120°C a 150°C . y a presiones del orden de $5,27\text{ kg/cm}^2$ a $35,15\text{ kg/cm}^2$. El aire, que puede ser diluido con gases inertes, se emplea como fuente de oxígeno molecular puede emplearse en la oxidación así como el oxígeno molecular procedente de otras fuentes. La oxidación se realiza en condiciones eficaces para promover la formación del hidropéroxido. Las conversiones de hidrocarburo por paso, del orden del 10 al 50 %, son las preferidas. Deben emplearse diversos aditivos para estabilizar el sistema y promover la producción del hidropéroxido deseado.
- 5.
- 10.

- El oxidato que contiene los hidropéroxidos contiene también los alcoholes terciarios correspondientes como subproductos de importancia con pequeñas cantidades de cetonas. Este oxidato puede emplearse directamente en la reacción posterior o concentrarse a cualquier grado deseado.
- 15.

- Los hidropéroxidos de la zona 4 pasan a la zona 5 en la que hidropéroxidos reaccionan catalíticamente con otro reactivo como es el propileno para producir un coproducto valioso y convertir el hidropéroxido en el alcohol correspondiente, v.g., 2-metil-2-hidroxi pentano y 3-metil-3-hidroxi pentano.
- 20.

- En una modalidad el hidropéroxido reacciona en la zona 5 con una olefina en una epoxidación para convertir la olefina en un compuesto oxirano y el hidropéroxido en alcohol.
- 25.

- La epoxidación se realiza en presencia de catalizadores de epoxidación que pueden ser compuestos de
- 30.

327147

- 7 -



Los siguientes:

Ti, V, Se, Cr, Zn, Nb, Ta, Te, U, Mo, W y Re.

Los catalizadores preferidos son los compuestos de Mo, Ti, V, W, Re, Se, Nb y Te.

5. La cantidad de metal en solución usada como catalizador en el proceso de la epoxidación puede variar ampliamente, aunque como regla es preferible usar al menos $1 \cdot 10^{-5}$ mol y preferiblemente $2 \cdot 10^{-3}$ a $3 \cdot 10^{-2}$ moles por mol de hidropéroxido presente. Las cantidades mayores que aproximadamente 0,1 mol no parece que ofrezcan ventajas sobre cantidades menores, aunque se pueden emplear cantidades de hasta 1 mol o más por mol de hidropéroxido. Los catalizadores permanecen disueltos en la mezcla de la reacción a lo largo del proceso y pueden volverse a usar en la reacción después de separar los productos de la reacción. Los compuestos de molibdeno comprenden las sales orgánicas de molibdeno, los óxidos tales como Mo_3O_3 , MoO_3 , ácido molibdico, los cloruros y oxiclорuros de molibdeno, fluoruro de molibdeno, fosfato, sulfuro y otros. Se pueden usar los heteropoliácidos que contengan molibdeno así como sus sales; se dan como ejemplos el ácido fosfomolibdico y las sales de sodio y potasio del mismo. Se pueden usar compuestos similares o análogos de los demás metales mencionados así como sus mezclas.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los componentes catalíticos pueden emplearse en la reacción de epoxidación 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 cierto punto del medio de reacción particular empleado,

30.

327147

- 8 -



- una sustancia soluble apropiada empleada con el invento comprendería compuestos organometálicos solubles en hidrocarburo con una solubilidad en metanol a temperatura ambiente de por lo menos 0,1 gramo por litro. Son
5. formas solubles ilustrativas de materiales catalíticos los naftenatos, estearatos, octoatos, carbonilos 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 con el invento
10. los naftenatos y carbonilos de molibdeno, vanadio, titanio, tungsteno, renio, niobio, tántalo y selenio. Son muy útiles los compuestos alcoxicídicos tales como el tetrabutyl titanato y otros titanatos de tipo alquílico.
15. Las temperaturas que pueden emplearse en el presente invento pueden variar dentro de límites muy amplios dependiendo de la reactividad y otras características del sistema particular. Pueden emplearse temperaturas del orden de aproximadamente 20°C a 200°C , convenientemente de 0 a 150°C y preferiblemente de 50°C a 120°C . La reacción se realiza en condiciones de presión suficientes para mantener una fase líquida. Aunque se pueden emplear presiones subatmosféricas, son más convenientes las presiones del orden de aproximadamente la
20. atmosférica a unos $70,31 \text{ kgs/cm}^2$.
25. Con respecto al sustrato, los materiales olefinicamente no saturados que se epoxidan de acuerdo con el invento comprenden olefinas alifáticas y alicíclicas sustituidas y no sustituidas que pueden ser hidrocarburos o ésteres o alcoholes o cetonas o éteres o simila-
- 30.

327147

- 9 -



- res. Los compuestos preferidos son aquellos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono y preferiblemente al menos 3 átomos de carbono. Se dan como olefinas ilustrativas el etileno, propileno, butileno normal, isobutileno, pentenos, metil pentenos, hexenos normales, octenos, dodecenos, ciclohexano, metil ciclohexano, butadieno, estireno, metil estireno, vinil tolueno, vinilciclohexeno, fenilciclohexenos y otros. Se pueden usar olefinas que tengan halógenos, oxígeno, azufre y similares que contengan sustitutivos. Estas olefinas sustituidas pueden ilustrarse con el alcohol alílico, alcohol metálico, ciclohexanol, éter dialílico, metacrilato metílico, oleato metílico, metil vinil cetona, cloruro alílico y otros. En general todos los materiales olefinicos epoxidados por procedimientos de anteriores técnicas pueden epoxidarse mediante este procedimiento incluyendo los polímeros olefinicamente insaturados.
5. pentenos, metil pentenos, hexenos normales, octenos, dodecenos, ciclohexano, metil ciclohexano, butadieno, estireno, metil estireno, vinil tolueno, vinilciclohexeno, fenilciclohexenos y otros. Se pueden usar olefinas que tengan halógenos, oxígeno, azufre y similares que contengan sustitutivos. Estas olefinas sustituidas pueden ilustrarse con el alcohol alílico, alcohol metálico, ciclohexanol, éter dialílico, metacrilato metílico, oleato metílico, metil vinil cetona, cloruro alílico y otros. En general todos los materiales olefinicos epoxidados por procedimientos de anteriores técnicas pueden epoxidarse mediante este procedimiento incluyendo los polímeros olefinicamente insaturados.
10. pentenos, metil pentenos, hexenos normales, octenos, dodecenos, ciclohexano, metil ciclohexano, butadieno, estireno, metil estireno, vinil tolueno, vinilciclohexeno, fenilciclohexenos y otros. Se pueden usar olefinas que tengan halógenos, oxígeno, azufre y similares que contengan sustitutivos. Estas olefinas sustituidas pueden ilustrarse con el alcohol alílico, alcohol metálico, ciclohexanol, éter dialílico, metacrilato metílico, oleato metílico, metil vinil cetona, cloruro alílico y otros. En general todos los materiales olefinicos epoxidados por procedimientos de anteriores técnicas pueden epoxidarse mediante este procedimiento incluyendo los polímeros olefinicamente insaturados.
15. pentenos, metil pentenos, hexenos normales, octenos, dodecenos, ciclohexano, metil ciclohexano, butadieno, estireno, metil estireno, vinil tolueno, vinilciclohexeno, fenilciclohexenos y otros. Se pueden usar olefinas que tengan halógenos, oxígeno, azufre y similares que contengan sustitutivos. Estas olefinas sustituidas pueden ilustrarse con el alcohol alílico, alcohol metálico, ciclohexanol, éter dialílico, metacrilato metílico, oleato metílico, metil vinil cetona, cloruro alílico y otros. En general todos los materiales olefinicos epoxidados por procedimientos de anteriores técnicas pueden epoxidarse mediante este procedimiento incluyendo los polímeros olefinicamente insaturados.

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

327147 - 10 -

25 MAY 1960



- En la oxidación del sustrato, la proporción existente entre éste y los compuestos peroxídicos orgánicos puede variar dentro de unos límites muy amplios. En general se emplean proporciones molares de grupos olefínicos en los sustratos con respecto al hidropéroxido 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 conveniente llevar a cabo la reacción para conseguir la mayor conversión posible de hidropéroxidos, preferiblemente de un 50 % y mejor aún de un 90 % por lo menos, en consonancia con selectividades razonables.

- Se pueden usar sustancias básicas en la epoxidación. Dichas sustancias básicas son compuestos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo. Se prefieren en particular los compuestos de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, rubidio, cesio, estroncio y bario. Los compuestos empleados son aquellos 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 los compuestos de ácido orgánico tales como el acetato metálico, naftenato, estearato, octoato, butirato y otros. Adicionalmente también se pueden emplear sales inorgánicas tales como el carbonato de Na, carbonato de Mg, fosfato trisódico y otros. 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

327147

- 11 -



ejemplos: NaOH, MgO, CaO, Ca(OH)₂ 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.

5. En general se puede usar cualquier compuesto de metales alcalinos o alcalinotérreo que den una reacción básica en agua.

10. El compuesto se emplea durante la reacción de epoxidación en una cantidad de 0,05 a 10 moles/mol de catalizador de epoxidación, convenientemente de 0,25 a 3,0 y, preferiblemente, de 0,50 a 1,50.

15. En una segunda modalidad el hidropéroxido reacciona en la zona 5 con una amina primaria para formar los productos de amina oxigenada tales como las cetoimas y para convertir el hidropéroxido en alcohol. Las condiciones para esta reacción son las siguientes:

20. Las temperaturas que pueden emplearse en la epoxidación varían dentro de márgenes muy amplios dependiendo de la reactividad y otras características de los demás reactivos. Se pueden emplear temperaturas del orden de -10° a +175°C, convenientemente de 25°C a 130°C y, preferiblemente, de 60 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.

25. Los catalizadores comprenden compuestos de los siguientes: Ti, V, Se, Zr, Nb, Mo, Te, Ta, W, Re y U.
30. Estos pueden caracterizarse porque formen perácidos o

327147

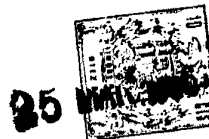
- 12 -

25 MAY. 1966



como catalizadores de hidroxilación.

- La cantidad de metal en solución empleada como catalizador en el procedimiento puede variar dentro de límites muy amplios, aunque en general es conveniente usar al menos 0,00001 mol y, preferiblemente, de 0,001 a 0,01 mol por mol de hidroperóxido presente. Las cantidades mayores de 0,1 mol no parece que ofrezcan ventaja sobre cantidades menores. Los catalizadores permanecen disueltos en la mezcla de la reacción a lo largo del proceso y pueden volverse a usar en la reacción después de su separación de los productos de la reacción. La proporción de hidroperóxido con respecto a la amina es del orden de 0,01 a 10 moles por mol de amina, preferiblemente de 0,5 a 2.
- 5.
- 10.
15. Los compuestos de molibdeno comprenden las sales orgánicas de molibdeno, los óxidos tales como Mo_2O_3 , ácido molíbdico, MoO_3 , los cloruros de molibdeno y los oxiclорuros de molibdeno, fluoruro de molibdeno, fosfato, sulfuro y otros. Pueden usarse los heteropoliácidos que contengan molibdeno así como las sales de los mismos; se dan como ejemplos las sales fosfomolíbdicas y las de sodio y potasio. Se pueden usar compuestos correspondientes o análogos de los otros metales mencionados anteriormente.
- 20.
25. Se ha descubierto que los compuestos de titanio tienen una inesperada y sorprendente utilización en esta reacción. Se ha podido averiguar que los compuestos de titanio son extraordinariamente eficaces en la reacción de hidroperóxidos orgánicos con las aminas.
30. Se pueden usar compuestos inorgánicos así como

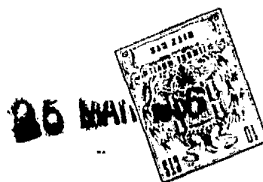


- orgánicos de titanio, aun cuando con los compuestos orgánicos se consiguen mejores resultados. Los compuestos preferidos de titanio son los ésteres o sales de ácidos orgánicos y preferiblemente se derivan de alcoholes alifáticos o aromáticos y ácidos orgánicos.
5. Se dan como ejemplos específicos el tetra n-butyl titanato, di n-butyl di(2, 6-t-butyl p-cresil) titanato, n-butyl trioleoil titanato, tetra o-cresil titanato, tetra t-butyl titanato, naftenato de titanio, estearato de titanio, etilhexonato, acetato de titanio y otros similares. También resultan útiles los compuestos inorgánicos tales como el tetracloruro de titanio y otros similares.
- 10.

- Con compuestos de titanio que hidrolizan rápidamente es conveniente separar el agua de oxidación de la zona de reacción durante la reacción por azeotropismo como benceno o procedimiento análogo.
- 15.

- 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 con el invento incluirían 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, carbonilos y otros semejantes. También se pueden usar diversos quelatos, compuestos de asocia
- 20.
- 25.
- 30.

327147 14 -



5. ción y sales de enol, como por ejemplo, los aceto-acetonatos. Son compuestos catalíticos específicos y preferidos de este tipo para uso con el invento los naftatos y carbonilos de molibdeno, vanadio y tungsteno y especialmente los diversos compuestos de titanio.

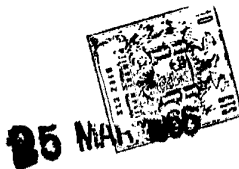
10. El tiempo de reacción de oxidación puede variar dependiendo de la conversión deseada. Se pueden emplear tiempos muy cortos de reacción cuando se desee una conversión baja o se empleen materiales muy activos. Normalmente los tiempos de reacción que se emplean suelen ser de 1 minuto a 6 horas y preferiblemente de 5 minutos a 2 horas.

15. Las amidas empleadas son primarias y el grupo de amidas puede enlazarse con 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, cicloododecilamina y grupos similares alifáticos saturados sustituidos con amina, que pueden ser cíclicos o acíclicos, cuyos grupos pueden contener sustitutivos cíclicos, arílicos o alquílicos.

20. 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 %.

25. La concentración de hidroperóxidos 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 las concentraciones más bajas.

30. La reacción se realiza de una forma adecuada



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.

5. Se obtienen mayores ventajas si el procedimiento se realiza en presencia de un disolvente.

Un disolvente o diluyente de nuestra preferencia es el 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 primarios o secundarios tales como metanol, etanol, n- o i-propanol, i- o n- o s- butanol así como pentanoles de hecanoles 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.

- 10.
- 15.
20. 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 el sulfúrico con la oxima y calentarse, de la forma conocida, para convertir la ciclohexanona en caprolactama.

25. 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

30. solamente se consume 1 mol de hidroperóxido en su ela-

327147 - 16 -



boración mientras que se necesitan dos moles para producir oxima.

5. En una tercera modalidad el hidropéroxido se hace reaccionar en la zona 5 con un aldehído no saturado para formar un ácido no saturado de éster y convertir el hidropéroxido en t-amil alcohol.

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

15. 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 primarios y secundarios, tales como el metanol, N- o 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 ésteres ésteres, cetonas tales como la acetona; o ácidos tales como el ácido acético y otros, así como los ésteres de los

20. mismos, como son 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

25.

30.

327147

- 17 -



25 MAY. 1966

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 la fase líquida.

5. 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 tungstocrómico, ácido selenocrómico, ácido fosfovanádico y otros.

10. Para producir el éster metílico directamente del aldehído, la reacción se lleva a cabo convenientemente añadiendo el hidroperóxido o mezcla del mismo junto con un compuesto de reducción-oxidación a una solución del aldehído alfa, beta etilénico en el medio reactivo elegido, por ejemplo metanol o similar. Un ión ferroso o férrico es un agente 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, 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 pesados que pueden existir en diversos estados de valencias como por ejemplo los iones cobaltosos, manganosos, cuprosos, titanosos, cromosos, vanadosos y otros similares.

25. En algunos casos se pueden usar bisulfito de

30.

327147

- 18 -

25 MAY 1948



- sodio, ácido 1-ascórbico, sulfoxilato de formaldehido
sódico, azúcares de reducción y otros para producir
los iones de valencias más altas. El compuesto reduc-
tor o mezcla de compuestos usados se emplea en una
5. cantidad equivalente o en exceso a, por ejemplo, hasta
un 10 % aproximadamente de la cantidad estequiométrica
para la reducción del t-butil hidroperóxido. En lugar
de una cantidad estequiométrica de iones ferrosos se
puede, si se desea, usar en el proceso de elaboración
10. una cantidad insignificante de un metal multivalente,
preferiblemente ión férrico o ferroso junto con otra
cantidad 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
15. férrico.

- El ión ferroso es el promotor preferido para es-
te tipo de operación y se usa ventajosamente en canti-
dades de aproximadamente 0,25 a 1 equivalente por mol
de hidroperóxido empleado. En cualquiera de los casos,
20. se puede emplear una temperatura del orden de -20 a
+ 150°C aunque es preferible emplear temperaturas del
orden de 0° a + 20°C, aproximadamente, al objeto de re-
ducir al mínimo las pérdidas de aldehido por volatiza-
ción o reacción parásita. El tiempo de la reacción no
25. tiene importancia vital.

- En otra forma de realización, la reacción se
lleva a cabo añadiendo hidroperóxido de isopentano a
una mezcla que lo contenga y un compuesto de reducción-
-oxidación a una solución de un aldehido como puede ser
30. un aldehido alfa, beta-etilénico en alcohol primario o

327147

- 19 -

25 MAY. 1958



- secundario reactivo apropiado como, por ejemplo, metanol, etanol u otro alcohol no terciario que contenga 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 mezcla 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, manganosos, estanosos, cerosos, níquelosos, plomosos, cromosos, vanadosos y otros, en solución, o las mezclas de los mismos. Estos metales tienen números atómicos de 22 a 28, 50, 58 a 82.
- 5.
- 10.
- 15.

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 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 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 empleado.

20.

25.

30. Los compuestos de reducción oxidación pueden em-

327147



- 20 -

25 MAY. 1956

- plearse en cualquiera de sus estados de valencia. Por ejemplo, se obtienen resultados igualmente satisfactorios con cloruro ferroso que con cloruro férrico. A veces es conveniente un medio ácido y se consigue añadiendo una pequeña cantidad de ácido sulfúrico o clorhídrico u otro ácido fuerte en la mezcla de la reacción.
5. Se puede emplear un par de reducción-oxidación, por ejemplo ferroso-férrico o cobaltoso-cobáltico y otros semejantes o un par mixto tal como cobaltoso-férrico, manganeso-estánico y otros por el estilo.
- 10.

- 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 similares a los de los Ejemplos 1 y 2 o bien los haluros de hierro o sus mezclas son los preferidos.
- 15.

- 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 al 20%. La temperatura de la reacción puede ser de -50 a $+150^{\circ}\text{C}$, convenientemente de 0°C a $+100^{\circ}\text{C}$, y preferiblemente del orden de la temperatura ambiente o algo inferior hasta los 60°C . La presión puede ser atmosférica, superior o inferior, y el tiempo de reacción puede oscilar entre 10 minutos y 6 horas, preferiblemente entre 0,5 y 3 horas.
- 20.
25. En muchos casos es apropiado un tiempo de reacción de 1 hora.

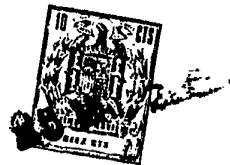
- La proporción del hidróperóxido es del orden de 0,1 a 2 moles por mol de acroleína, preferiblemente de 0,5 a 1,0.
- 30.



- El procedimiento puede realizarse en tandas o de una forma intermitente o continua. Con respecto a ^{última} esta forma de elaboración, la reacción puede llevarse a cabo en una zona alargada de reacción tal como un
5. tubo o una torre o una pluralidad de reactores conectados en serie y el hidroperóxido puede introducirse en puntos espaciados a lo largo del recorrido del flujo de la solución o mezcla.
- Si se desea producir un éster o 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 el metanol, se calienta para efectuar la esterificación y separar el agua formada. Entonces se puede separar la
10. 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 factibles otras modalidades.
- La mezcla de la reacción de la zona 5 pasa a la
20. zona de separación 6 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 la línea 7.
- El t-amil alcohol se separa por la línea 8 y pasa a la zona de deshidratación 9. Aunque la zona de separación se representa de una forma 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
25. de una forma apropiada en el proceso (no representada).
- 30.

327147

- 22 -



El catalizador también se recupera y recicla.

- En la zona de pirolización y deshidratación 9, los alcoholes se convierten en isopreno. Las temperaturas apropiadas para esta deshidratación y pirolización son del orden de 500 a 750°C y preferiblemente del orden de 550 a 700°C. La pirolización y deshidratación se realiza en fase de vapor a presiones generalmente del orden de la atmosférica a 3,51 kg/cm² y, preferiblemente, de la atmosférica a 0,70 kgs/cm². Los tiempos de permanencia en la zona de la reacción son generalmente de 0,01 segundo a 5 segundos y preferiblemente de 0,1 a 1,0 segundos. Diversos promotores como el bromuro de hidrógeno y otros compuestos bromuros así como materiales tales como el sulfuro de hidrógeno y sulfuro de amonio se emplean con ventajas en esta etapa de la reacción. A menudo se usa vapor como diluyente. El producto de pirolización y deshidratación de la zona 9 en la columna 10 y el producto de la fracción de isopreno se separan como residuos de un vapor de desecho en cabeza.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se hará evidente a los expertos en la materia por la descripción anterior que se pueden hacer numerosos cambios en la forma de realización del invento. Por ejemplo, cuando se disponga de una fracción concentrada de uno de los precursores de hexano deseados no será necesario incluir la operación de isomerización. Asimismo, dependiendo del coproducto, se puede cambiar las etapas u operaciones de separación del producto para los efluentes de la zona 5. Aún más, aunque se representan las operaciones de pirolización y deshidratación



- como si tuviera lugar en el mismo sitio o misma zona de reacción, se verá que dichas reacciones pueden realizarse por separado en zonas distintas de reacción sin salirse de los principios del invento. Las cetonas formadas durante la peroxidación inicial pueden separarse de la fracción de alcohol e hidrogenarse para formar alcoholes secundarios que son también precursores del isopreno.
- 5.

- Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar la práctica del presente invento.
- 10.

EJEMPLOS

Isomerización de n-hexano

- Se isomeró en fase de vapor una fracción de n-hexano comercial. El catalizador empleado fué un 5 % de Ni sobre sílice-alúmina. La isomerización se realizó a 370°C y a 25 atms. de presión con una proporción molar de hidrógeno/hidrocarburo de 4/1 y una velocidad de espacio líquido de 1 vol./vo./hora. El isomerizado obtenido en el 95 % de selectividad tenía la composición siguiente: 5 % de 2,2-dimetilbutano, 5 % 2,3-dimetilbutano, 34 % 2-metilpentano, 24 % 3-metilpentano, 27 % n-hexano y 5 % otros. El isomerizado se destiló a presión atmosférica en una columna de 50 placas con una proporción de reflujo de 10/1 y se recuperó una fracción que representaba el 57 % del isomerizado y que contenía un 95 % de 2- y 3-metilpentanos.
- 15.
- 20.
- 25.

Oxidación de hexanos

- La fracción de hexano recuperada que contenía un 95 % de 2- y 3-metilpentanos se oxidó en un autoclave de 316 s.s. que se había lavado perfectamente con una
- 30.

327147

- 24 -

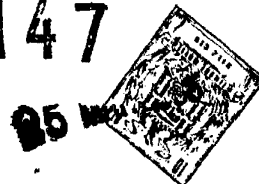


- solución de pirofosfato de sodio. La oxidación se realizó a 130°C, 17,57 kg/cm² con aire como gas oxidante. Se empleó un iniciador, di-t-butil peróxido en una cantidad del 0,1 % en peso de la carga. Al cabo de 6 horas la conversión fué del 20 % y la selectividad a hidropéroxido fué del 55 %. El efluente se destiló a 200 mm Hg para separar el hexano sin reaccionar dejando un concentrado que contenía un 58 % en peso de hidropéroxido calculado hidroperoxihexano junto con 2-metil 2-hidroxipentano y 3-metil 3-hidroxipentano.

Epoxidación

- A 50 gramos del concentrado de hidropéroxido anterior (que contenía 0,246 moles de hidropéroxido) se añadieron en un recipiente de presión 84 gramos (2 moles) de propileno y 0,5 gramos de naftenato de molibdeno (con un contenido del 5 % de Mo). Se calentó la mezcla a 100°C durante 2 horas. Al finalizar la reacción se destiló el efluente en forma fraccional a presión atmosférica en una columna de 5 placas a una proporción de reflujo de 5/1 para recuperar propileno y óxido de propileno y metilpentanoles como fracciones separadas de producto en la forma siguiente:

Fracción	Temperatura en Cabeza, °C	Cantidad en gramos	Composición
1	-46 a -30	77,0	C ₃ H ₆
2	-30 a 33	1,0	-
3	33 a 36	10,2	óxido de propileno
4	36 a 118	0,8	-
5	118 a 133	45,0	metilpentanoles y cetonas

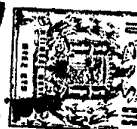


La producción de óxido basado en el hidropéroxido fué del 72 %. La conversión de hidropéroxido fué sensiblemente completa.

Pirolización

5. La fracción de metilpentanol (2-metil 2-hidroxipentano y 3-metil 3-hidroxipentano) anterior se deshidrató simultáneamente y se pirolizó en un reactor tubular con un catalizador de bromuro de hidrógeno. Las condiciones fueron: 675°C, tiempo de permanencia 0,2 segundos, se añadieron 4,3 moles % de HBr basado en el alcohol como promotor y vapor en una cantidad de 1 mol por mol de alcohol. La producción de isopreno basada en los metil pentanoles fué del 45 % y la selectividad de reacción del 61 % (basada en la olefina C₆ recuperada). Se templó rápidamente el efluente del reactor a 30°C y se destiló a presión atmosférica en una columna de 30 placas con una proporción de reflujo de 10/1. La fracción de isopreno se recuperó a 33-35°C y la de metil pentano a 60-70°C.
- 10.
- 15.
20. Oxidación de Amina Primaria
- Se reflujo una solución de 19,8 gramos (0,2 moles) de ciclohexilamina en 112 gramos de benceno que contenía 0,002 moles de tetra-n-butiltitanato con un condensador en cabeza y un separador de agua. A esta solución se añadieron 20,4 gramos del concentrado de hidropéroxido obtenido anteriormente durante un periodo de 10 minutos. Al terminarse esta adición, se reflujo la mezcla resultante a 80-83°C durante 1 hora más. Al analizar la mezcla resultante de la reacción mediante cromatografía de gas se descubrió que contenía 0,036
- 25.
- 30.

327147



- 26 -

25 MAY.

- moles de ciclohexanona oxima. Esto representa un 72 % de producción basada en el hidropéroxido. La conversión de hidropéroxido fué del 100 %. Se destiló la mezcla resultante de la reacción para separar las diversas fracciones del producto. Se recuperó la ciclohexanona oxima al par que se convirtió la mezcla de metilpentanoles a isopreno según se ha descrito. El efluente de la reacción se destiló a través de una columna de 10 placas a una proporción de reflujo de 5/1.

Fracción	Temperatura en Cabeza	Presión	Peso, gramos	Composición
1	79-82	Atm.	95	Benzeno
2	82-118	Atm.	2	Fracción intermedia
3	118-140	Atm.	32	Metilpentanoles + ciclohexilamina

10. El residuo que contenía la oxima se destiló en flash a 5 mm de Hg para recuperar la oxima en cabeza y dejar detrás el catalizador. La ciclohexilamina se separó de los alcoholes por extracción con HCl diluido seguido de neutralización y destilación.
15. Oxidación de Metacroleina

Una solución de 7,5 gramos de metacroleina (0,107 moles) 17,5 gramos del concentrado anterior de hidropéroxido y 0,25 gramos de Cr_2O_3 en 35 gramos de t-butanol anhidroso se sometió a reacción durante 4 horas a 45°C.

20. La conversión de hidropéroxido fué del 91 %. El análisis del efluente de la reacción mostró que se había convertido un 74 % de metacroleina con una selectividad a ácido de metacrilato del 52 %.



- La mezcla de la reacción se destiló en un alambique de 5 placas a presión atmosférica. Se recuperó metacroleína 1,9 gms a 50/53°C y t-butanol a 82-83°C. Los residuos se extrajeron con 100 ml de solución de bicarbonato sódico al 5 %. La fase acuosa se aciduló con ácido clorhídrico, se extrajo con éter y se evaporó el éter dejando 4,2 gramos de residuo que contenía 3,5 gramos de ácido metacrílico. La fase orgánica de la extracción con bicarbonato se destiló a presión atmosférica en un alambique de 5 placas a una proporción de reflujo de 3/1 y se yomó una fracción a 118-140°C consistente principalmente en hexanoles (14,8 gramos). La mezcla de metilpentanoles se convirtió en isopreno en la forma descrita anteriormente.
- 5.
- 10.

15.

NOTA

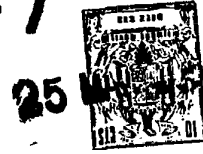
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con fecha 25 de mayo de 1965, No. 458.676; acogiéndose por lo 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:
- 20.
- 25.
- "PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA PRODUCCION DE ISOPRENO"; caracterizándose por lo siguiente:

30.

1a.- "Procedimiento catalítico para la producción

327147

- 28 -



5. de isopreno", caracterizado porque comprende oxidar el 2-metilpentano y/o el 3-metil-pentano para formar el hidroperóxido correspondiente, reaccionar catalíticamente dicho hidroperóxido con un segundo reactivo para producir el correspondiente derivado oxigenado y convertir el hidroperóxido en el correspondiente alcohol, separar el derivado oxidado y transformar el alcohol en isopreno por deshidratación y pirolisis.

10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se parte directamente del 3-metil-pentano y/o del 3-metil-pentano o bien se obtiene por isomerización de una fracción de hexano normal.

15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la oxidación se verifica en fase líquida, a una temperatura comprendida entre 100 y 200°C y preferiblemente entre 120 y 150°C, bajo una presión de 5,27 a 35,15 kg/cm², siendo la conversión por paso a hidroperóxido del orden del 10 al 50 %.

20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente de oxidación es aire diluido con gases inertes.

25. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el segundo reactivo se elige del grupo formado por una olefina, una amina primaria o un aldehído etilénicamente insaturado.

30. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como catalizadores de epoxidación se utilizan compuesto de los metales Mo, Ti, V, W, Re, Se, Nb y Te, que sean solubles en la mezcla de reacción y estando presentes entre 0,002 y 0,03 moles por mol



de hidropéroxido.

7ª.- "Procedimiento catalítico para la producción de isopreno", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

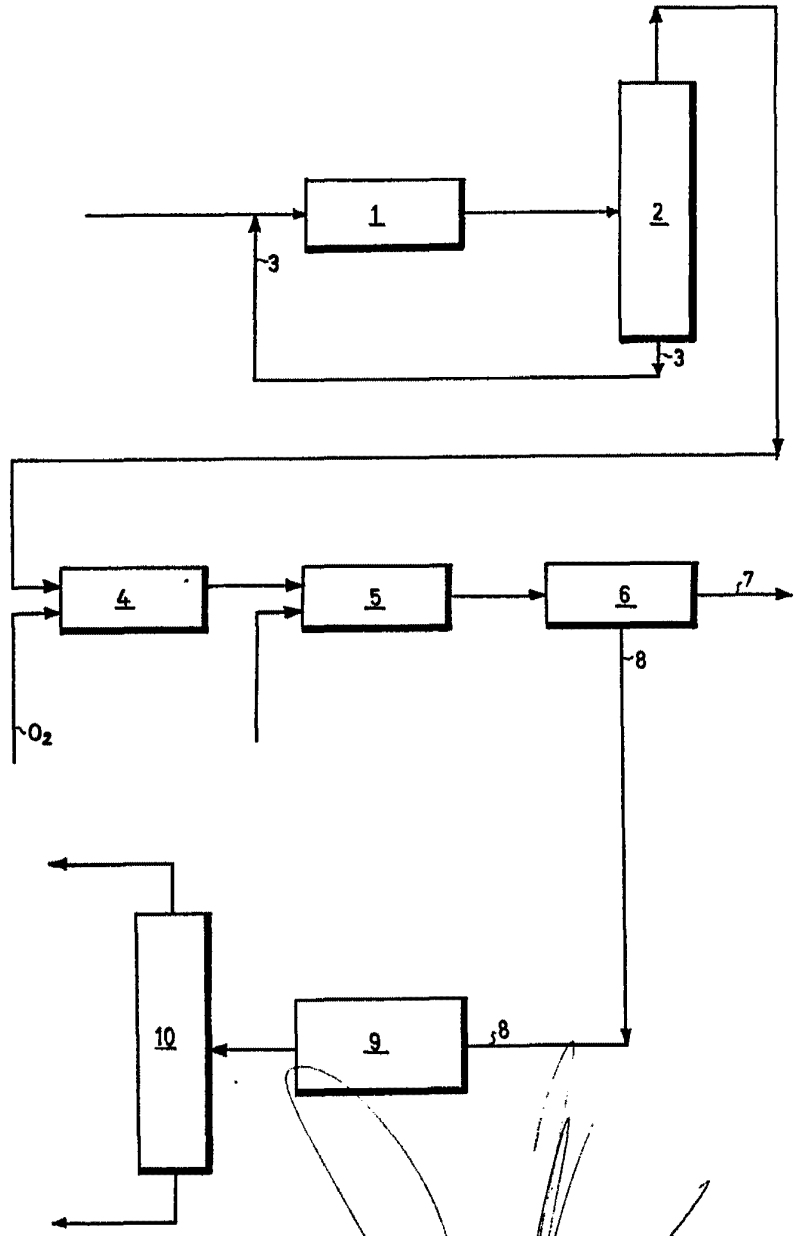
Madrid

25 MAY. 1968

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MARTEL
Firmado: E. Hernández Ruiz

60 300 527147



25 MAY. 1968

ESCALA VARIABLE

MADRID
HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p.p. Firmado: F. Hernández Rota