

348819



PATENTE DE INVENCION

Le A 10 479-Sp.

Memoria Descriptiva
sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ISOPRENO".

Solicitante: **FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,**
entidad alemana, residente en :
LEVERKUSEN-BAYERWERK, Alemania.

Ya se conoce la obtención de isopreno a partir del isobuteno y formaldehído haciendo reaccionar, en una primera etapa, el isobuteno o las fracciones de hidrocarburo, que contienen isobuteno, y formaldehído acuoso en presencia de un catalizador

5.



ácido al 4,4-dimetil-m-dioxano y ^{30 DIVE} disociar éste, en una segunda etapa, a temperatura más elevada en presencia de catalizadores ácidos a isopreno y formaldehído, reciclándose el formaldehído disociado a la primera etapa de reacción. Un modo ventajoso de trabajo para la primera etapa ha demostrado ser el empleo como catalizadores de intercambiadores de cationes ácidos.

10. Durante la realización de la reacción en la primera etapa se forman, además del 4,4-dimetil-m-dioxano que se desea, entre otros, ciertas cantidades de compuestos acuosolubles en forma de glicol. La cantidad de estos productos secundarios depende en gran escala de las condiciones de reacción; puede ascender, por ejemplo, a 5 hasta 35 partes en peso de productos de alto punto de ebullición, acuosolubles, por 100 partes en peso de dioxano formado. La formación de estos productos secundarios significa una pérdida considerable, ya que para su formación se han consumido, además de isobuteno, cantidades considerables de formaldehído que, de esta manera, no se pueden emplear para la formación deseada del dimetildioxano. Además, estos productos acuosolubles, en forma de poliglicol, dificultan el procedimiento, ya que la solución acuosa, en la que se encuentran, por ejemplo, en cantidades de 3 hasta 20% en peso, se ha de extraer del procedimiento como agua residual y el elevado contenido de este agua residual en poliglicoles significa una gran sobrecarga para la elaboración de las aguas residuales.

15.

20.

25.

30.



- Se ha descubierto ahora que la obtención del isopreno, mediante reacción de isobuteno y formaldehído acuoso en presencia de un catalizador para formar el 4,4-dimetil-m-dioxano y disociación del 4,4-dimetil-m-dioxano a isopreno, se puede desarrollar en forma considerablemente más favorable, si los productos secundarios volátiles, que se obtienen en la preparación del dimetildioxano, disueltos en la fase acuosa, más pesados que el agua, se disocian después de su enriquecimiento catalíticamente a isopreno.
- 5.
- 10.

- Para la realización del enriquecimiento de los poliglicoles en las aguas residuales se retira convenientemente primero el catalizador ácido contenido en las aguas residuales. Al emplear catalizadores sólidos resulta adecuado para ello, por ejemplo, la separación mecánica, por ejemplo, mediante filtración, decantación, centrifugación o también mediante combinación de estas medidas.
- 15.

- El enriquecimiento de los productos secundarios se puede lograr, por ejemplo, mediante evaporación del agua en el cual están disueltos. Por lo general, no es necesario evaporar totalmente al agua. También puede ser suficiente efectuar la evaporación de manera que el residuo que queda en sustancias en forma de poliglicol contenga un 5 hasta un 50% en peso de agua. Ha demostrado ser ventajoso efectuar la evaporación del agua, por lo menos, parcialmente, bajo presión más reducida y aquí a su vez, es especialmente conveniente efectuar la evaporación en varias etapas consecutivas, cada vez con presión más
- 20.
- 25.
- 30.



5. reducida. Por ejemplo, se puede trabajar en tres etapas de evaporación: en la primera a aproximadamente presión normal, en la segunda a unos 400 y en la tercera a unos 200 Torr. Con este modo de trabajo es muy favorable emplear el contenido térmico de los vapores de las etapas de presión más altas para la aplicación del calor de evaporación en las etapas de presiones más bajas.

10. El agua residual contiene, además de los compuestos en forma de glicol ya mencionados, frecuentemente también productos de más fácil volatilización. Así puede ser conveniente expulsar estos productos de más fácil volatilización -preferentemente el dimetildioxano, el terc. butanol, el metanol, el metilal, etc.- antes de la evaporación del agua residual mediante una destilación previa del agua residual. En forma correspondiente se puede sustituir la destilación previa mediante una extracción con disolventes. Como disolventes para ello son, entre otros, adecuados los hidrocarburos C_4 que contienen isobuteno, que se emplean en la reacción con formaldehído. Los destilados o extractos obtenidos se pueden reciclar en forma adecuada a las etapas correspondientes de la preparación de isopreno. Cuando se emplean los mencionados hidrocarburos C_4 como agentes de extracción se puede introducir la solución de los productos extraídos en los hidrocarburos C_4 directamente en la reacción con el formaldehído.

20. Durante la evaporación del agua, de las aguas residuales que contienen poliglicol, se puede presen-

25.

30.



- tar en cierto volumen una descomposición de los productos que contienen poliglicol bajo formación de productos volátiles, que condensan entonces de nuevo con el agua separada por destilación. Frecuentemente es, por lo tanto, ventajoso no evacuar este destilado como tal, sino someterle primeramente a una extracción con hidrocarburos C_4 que contienen isobuteno y los hidrocarburos C_4 cargados emplearlos en el proceso para la obtención del dimetildioxano. De esta manera se logra una recuperación de los compuestos volátiles y una ulterior limpieza del agua residual a evacuar.
- 5.
- 10.

- Ha demostrado ser útil emplear el destilado de la evaporación del agua residual, que contienen poliglicol, en lugar del vapor de agua fresca con el 4,4-dimetil-m-dioxano en la disociación catalítica a isopreno. Mediante esta conducción en circuito del agua se reduce considerablemente la cantidad del agua residual a evacuar definitivamente. Una forma de ejecución ventajosa consiste en que los vapores de la evaporación del agua residual se emplean directamente en la disociación del dioxano. Como por lo general la disociación se efectúa a una presión más elevada que la evaporación se necesita aquí una compresión de los vapores. Se ha demostrado que con este destilado no se presentan dificultades al calentar los vapores a la temperatura de reacción o más.
- 15.
- 20.
- 25.

- La sustancia orgánica que se obtiene como residuo de evaporación en la destilación del agua
- 30.



- residual, que contiene poliglicol, se emplea ventajosamente junto con el 4,4-dimetil-1,3-dioxano en la disociación a isopreno. También para la disociación de este residuo de evaporación por sí solo o
5. junto con el dioxano se han acreditado los catalizadores conocidos, tal y como ya se propusieron para la disociación del 4,4-dimetil-1,3-dioxano, preferentemente los catalizadores que contienen ácido fosfórico, tales como, por ejemplo, el ácido fosfórico o los fosfatos ácidos sobre soportes, tal como,
10. por ejemplo, el ácido silícico o los silicatos. Como fosfatos ácidos se han acreditado los fosfatos alcalinos o alcalinotérreos, el fosfato de cinc, el fosfato de aluminio, el fosfato de boro, etc. Aquí se
15. les puede agregar a los participantes en la reacción continuamente o en forma intermitente, pequeñas cantidades de ácido fosfórico, por ejemplo, 100 hasta 1000 ppm de ácido fosfórico, referido a la sustancia orgánica empleada. El ácido fosfórico se puede agregar
20. como tal o en forma de derivados orgánicos, por ejemplo, fosfatos alquílicos o arílicos. Un modo de trabajo preferente es también, al emplear estos residuos de evaporación que contienen poliglicol, el trabajo en lecho fluidificado, empleándose el catalizador convenientemente en forma de esferas, con
25. un tamaño de granulación entre 0,2 y 3, preferentemente 0,5 hasta 2 mm de diámetro. Ha demostrado ser conveniente emplear para la reacción de la mezcla de dioxano y residuo de evaporación unas alturas de
30. capa de catalizador de unos 0,5 hasta 1,5 m y dividir



SO DIC.

- el recinto de reacción mediante chapas de rebote en forma adecuada. En la reacción se forman, en pequeño volumen, unos compuestos de punto de ebullición más elevado que forman hasta unos compuestos en forma de cok que se depositan sobre la superficie de los granos del catalizador y reducen el efecto catalítico. Es, por lo tanto, conveniente liberar el catalizador de estas sedimentaciones, quemándole con aire a unos 400 hasta 700°C, ventajosamente 500 hasta 650°C. Para ello se baja el catalizador ventajosamente hacia el extremo inferior del recinto de reacción donde es quemado, se le libera mediante vapor de agua de los compuestos volátiles ocluyentes y que se reciclan con el vapor a la zona de reacción. El catalizador así extraído del recinto de reacción se introduce entonces en un dispositivo regenerador donde, a la temperatura mencionada, se trata con gases oxigenados, preferentemente aire. El catalizador así regenerado se puede entonces reciclar, en caso dado después de bajar su temperatura, al recinto de reacción, cerrándose así el circuito del catalizador. Se puede conducir en circuito, por ejemplo, 5 hasta 50 veces la cantidad de catalizador, referido a la mezcla de dioxano y residuo de vapor que se emplea en la reacción por la misma unidad de tiempo. Esta disociación se efectúa por lo general a presión normal, pero también se puede trabajar con una débil sobrepresión o depresión. La disociación se puede realizar también bajo adición de vapor de agua, por ejemplo, en cantidades de 0,2
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- hasta 1,5 partes en peso de vapor de agua por 1 parte en peso de la sustancia orgánica empleada en la disociación. El residuo de vapor así disociado suministra rendimientos en isopreno de un 10 hasta un 50% en peso del residuo de vapor empleado.
5. En una reacción preferente de isobuteno y formaldehído a 4,4-dimetil-1,3-dioxano se emplea en la reacción una mezcla C_4 que contiene isobuteno, ascendiendo el contenido en isobuteno convenientemente a un 20 hasta un 70% en peso. El formaldehído se introduce ventajosamente en solución acuosa en una concentración del 20 hasta el 60% en peso. Convenientemente se emplea una proporción molar entre isobuteno y formaldehído (ambos calculados al 100%) de 1 : 0,5 hasta 1 : 2. Como catalizadores para esta reacción se pueden emplear, por ejemplo, intercambiadores de cationes que contienen grupos ácido sulfónico a base de polímeros vinilaromáticos reticulados, empleándose en el recinto de reacción concentraciones de catalizador de 2 hasta 20 partes en peso, referido a la fase acuosa. La reacción se realiza ventajosamente agitando en la fase líquida con presiones correspondientes de unos 10 hasta 30 atmósferas a temperaturas de 70 hasta 130°C, ventajosamente 100 hasta 120°C. Terminada la reacción se efectúa un secado entre la fase que contiene hidrocarburo y la fase acuosa, y la fase acuosa que contiene el catalizador se trata en la forma anteriormente descrita.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



30 DIC 1955

EJEMPLO -

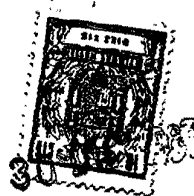
En un autoclave con agitador de 20 litros de capacidad se introdujeron por hora los siguientes materiales:

5. 15 kg de una fracción de hidrocarburo que contenía los siguientes hidrocarburos C₄
 - 45 % en peso isobuteno
 - 40 % en peso n-buteno
 - 15 % en peso buteno
10. además:
 - 15 kg de una solución de formaldehído acuosa al 30% que contenía
 - 1 kg de catalizador (calculado en seco).El catalizador se trataba de un intercambiador de cationes ácido, sulfonado con oleum a base de poliestirol, humectado con 2 % en peso de divinilbenzeno, en un tamaño de granulación de 100 hasta 600 μ . Se trabajó a una temperatura de 110°C y una presión de 23 atmósferas. Los productos de reacción, que abandonaban el recinto de reacción, se enfriaron a 50°C y se separaron, en un separador, en la fase acuosa que contiene el catalizador y en una fase que contiene hidrocarburo. De la fase que contiene hidrocarburo se separaron mediante destilación los hidrocarburos
15. C₄ no reaccionados allí contenidos. El residuo de destilación (7,65 kg) que se componía en un 70% de 4,4-dimetil-m-dioxano, en un 15% de terc. butanol y en un 15% de productos en forma enólica, sirvió como material inicial para la disociación catalítica a
20. isopreno.
- 25.
- 30.



30 DIC. 1953

- De la fase acuosa se separó, en un decantador, el catalizador. El material sólido que abandonó el decantador se recogió en la solución de formaldehído empleada y con esta se recicló al recinto de reacción. La solución acuosa liberada del material sólido se extrajo en un extractor de contracorriente con la corriente de C_4 , que a continuación se empleó en la caldera de reacción descrita.
- 5.
- El agua residual así extraída se evaporó ahora en tres etapas, efectuándose la evaporación de la primera etapa a 760 Torr, en la segunda etapa a 400 Torr y en la tercera etapa a 200 Torr. Las temperaturas del fondo en las tres etapas de evaporación ascendieron a: 100°C, 84°C y 71°C respectivamente.
- 10.
15. Las partes de agua evaporadas en estas tres etapas ascendieron cada vez -referido al agua residual en bruto empleada- al 25%. El vapor de agua obtenido de la primera etapa de evaporación se comprimió, después de recalentar a 150°C, a 2,5 atmósferas y se introdujo en el reactor para la disociación catalítica del dioxano, donde sustituyó a una cantidad correspondiente de vapor de agua fresca. El vapor de agua de las dos otras etapas se condensó y se evacuó del sistema.
- 20.
- Se obtuvieron -referido al agua residual en bruto empleada- 25% en peso de un residuo de evaporación viscoso, teñido de color amarillo oscuro, que contenía 85% de sustancia orgánica (restos: agua). La cantidad horaria de sustancia orgánica ascendió a 2 kg. La sustancia orgánica tenía un peso molecular de
- 25.
30. 190 y el siguiente análisis elemental: 57,5% C, 9,5% H



y 31,2% O.

- El residuo de evaporación, conteniendo 2 kg de sustancia orgánica, se reunió con el dioxano en bruto (7,65 kg) obtenido en la obtención del dioxano después de evaporar los hidrocarburos C_4 . La mezcla se introdujo en la disociación catalítica a isopreno. Como catalizador sirvieron bolas de ácido silícico de 0,5 hasta 1,5 mm de diámetro, que contenían 10% de ácido fosfórico. La temperatura en el reactor ascendió a 325°C, se trabajó a presión normal.
- 5.
- 10.

- Se agregaron al material de carga 1,1 kg de vapor de agua por cada kg de sustancia orgánica empleada. Por cada litro de recinto de reacción se introdujeron por hora 1,2 kg de productos de reacción orgánicos líquidos en el recinto de reacción y allí se evaporaron mediante el vapor de agua agregado.
- 15.
- Los participantes en la reacción ascendieron a través de la capa de catalizador fluidificada y abandonaron por arriba el recinto de reacción. Se enfriaron a temperatura ambiente. El catalizador se condujo en circuito a través del reactor y éste en forma de corriente descendente en una cantidad de 5 kg por cada kg de material de carga orgánico. El catalizador se regeneró durante su circulación en circuito con aire a 650°C y se recicló después de su enfriamiento por arriba al recinto de reacción.
- 20.
- 25.

- De la sustancia orgánica anhidra, introducida en una cantidad de 9,65 kg en el recinto de reacción, se obtuvieron en un solo paso 2,325 kgs de isopreno. Si para comparación se empleó el dioxano en
- 30.



30 Dic 1967

- bruto en la mencionada cantidad de 7,65 kg entonces ascendió el rendimiento en isopreno a 1,885 kg. Mediante el empleo de la sustancia en forma de poliglicol del agua residual se aumentó, por lo tanto, el rendimiento en isopreno en 0,44 kg (= 23 %).
- 5.

- 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 Alemania, con fecha 2 de enero de 1967, bajo el Nº F 51 156 IVb/12 o, 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: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ISOPRENO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.

- 1º.- Procedimiento para la obtención de isopreno, mediante reacción de isobuteno y formaldehído acuoso en presencia de un catalizador a 4,4-dimetil-m-dioxano y disociación del 4,4-dimetil-m-dioxano a isopreno, caracterizado porque los productos secundarios volátiles, más pesados que el agua, disueltos en la fase acuosa, que se obtienen en la obtención del 4,4-dimetil-m-dioxano, se disocian, después de su enriquecimiento, catalíticamente a
- 25.
- 30.



isopreno.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la obtención del 4,4-dimetil-m-dioxano a partir de isobuteno y formaldehído se efectúa en presencia de intercambiadores de iones que contienen grupos ácido sulfónico.

10. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque antes del enriquecimiento de los productos secundarios se separa el catalizador de la fase acuosa.

15. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª hasta 3ª, caracterizado porque el enriquecimiento de los productos secundarios se efectúa mediante la evaporación del agua en la cual están disueltos.

5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª hasta 4ª, caracterizado porque la evaporación del agua se efectúa bajo presión más reducida.

20. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la evaporación se efectúa en varias etapas con presiones cada vez más bajas.

25. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª hasta 6ª, caracterizado porque las sustancias más fácilmente volátiles o extraíbles contenidas en la fase acuosa, se separan de la fase acuosa antes de la evaporación del agua bajo presión más reducida mediante destilación o mediante extracción con disolventes no solubles en la fase acuosa, preferentemente con el i-buteno a emplear en la prepa-

30.

30 DIC



ración del 4,4-dimetil-m-dioxano.

5. 8^a.- Procedimiento, según la reivindicación 4^a hasta 6^a, caracterizado porque el destilado de la evaporación del agua se extrae con hidrocarburos C₄ que contienen isobuteno y los hidrocarburos C₄ cargados se reciclan para la obtención del 4,4-dimetil-m-dioxano.

10. 9^a.- Procedimiento, según la reivindicación 4^a hasta 6^a, caracterizado porque el destilado de la evaporación del agua residual, que contiene poliglicol, se introduce en la disociación del 4,4-dimetil-m-dioxano a isopreno en lugar de vapor fresco.

15. 10^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la disociación de la sustancia orgánica en el residuo de evaporación se efectúa conjuntamente con la disociación del 4,4-dimetil-1,3-dioxano.

20. 11^a.- Procedimiento, según la reivindicación 9^a, caracterizado porque la disociación se efectúa, en presencia de catalizadores que contienen ácido fosfórico, en un lecho fluidificado.

25. 12^a.- Procedimiento para la obtención de isopreno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY

o. p. Firmador F. Hernández Ruiz

30 DIC 1937