

P.- 38.033

GW 1328 Sp.

352678

Memoria descriptiva

16 MAY 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de GLANZSTOFF AG

entidad / de nacionalidad alemana

con domicilio en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 4-METILPENTENO-1"
(Clase Internacional C07c).

6 MAY. 1968



Es conocido preparar 4-metilpenteno-1 por dimerización de propileno. Para ello es apropiado, entre otros, un catalizador, que se prepara por transmetalización de un compuesto orgánico de litio Li-R, en que R representa un radical alcohilo con 2 a 18 átomos de carbono, un radical arilo o cicloalcohilo, con otro metal alcalino, preferiblemente potasio (memoria de la patente británica número 979.877). Esta dimerización se lleva a cabo en un hidrocarburo inerte y puede realizarse en forma continua y discontinua. El procedimiento, a causa de la excelente selectividad del catalizador de litio, proporciona altos rendimientos de 4-metilpenteno-1.

Sin embargo, se ha mostrado que en la dimerización en presencia de disolventes o diluyentes, el aislamiento cuantitativo de los dímeros resultantes plantea dificultades. Por ejemplo, si se utiliza, como disolvente para la dimerización del propileno aceite Diesel de alto punto de ebullición (p. de eb. = 180-220°C), en la separación por destilación de los hexenos desde el disolvente, que se ha de realizar después de la reacción a una temperatura de destilación de 125°C. queda aproximadamente 20% en peso, y a una de 150°C. queda todavía 10% en peso, de hexenos en el disolvente. Una nueva elevación de la temperatura de destilación está prohibida, sin embargo, a causa de una disminución de la duración de la masa de contacto que resulta de ella. Esto tiene como consecuencia que, en una realización continua del procedimiento, el hidrocarburo inerte que contiene el catalizador, en la vuelta al espacio de reacción contiene todavía hexenos, entre otros especialmente 4-metilpenteno-1. Como la velocidad de dimerización



16

5 rización disminuye con concentraciones crecientes de dí-
meros, la consecuencia de este enriquecimiento es una dis-
minución del grado de transformación, es decir de la can-
tidad de nuevos hexenos formados. Asimismo, el 4-metil-
penteno-1 devuelto experimenta parcialmente en el espacio
de reacción una indeseable isomerización para formar
4-metilpenteno-2.

10 Se ha encontrado ahora que las dificultades se-
ñaladas se pueden evitar de manera técnicamente sencilla
si, para la preparación de 4-metilpenteno-1 por dimeriza-
ción de propileno con utilización de litio metálico en
calidad de catalizador, que se ha preparado por transme-
talización de un compuesto orgánico de litio Li-R, en que
R representa un radical alcoholo con 2 a 18 átomos de car-
15 bono, un radical arilo o un radical cicloalcoholo, con
otro metal alcalino en un disolvente inerte, se utiliza
un procedimiento que está caracterizado porque la reacción
de dimerización se realiza después de eliminar el disolven-
te sobre el catalizador sólido de litio en fase gaseosa a
20 temperaturas de 100 a 175°C. y a una presión de 10 atmós-
feras manométricas como mínimo. Una forma de realización
preferida prevé la utilización de temperaturas de reacción
que se encuentran entre 120 y 150°C.

25 Para lograr una buena velocidad de reacción es
necesario introducir en la masa de contacto sólida el pro-
pileno gaseoso en concentraciones superiores. De acuerdo
con el invento, se debe mantener en el recipiente de reac-
ción una presión de propileno superior a 10 atmósferas
manométricas. Por otra parte, se evitarán usualmente presio-
30 nes superiores a 600 atmósferas manométricas a causa del

6 MAY 1968

gasto. Preferiblemente, la presión de reacción es de 150 a 500 atmósferas manométricas. Para la realización del procedimiento son apropiados los recipientes a presión conocidos y usuales, que contienen dispositivos de mezclado o que pueden ser agitados hechos bascular, o hechos rodar.

5

Para la preparación del catalizador que se ha de utilizar según el invento, se procede de la manera más conveniente fundiendo un metal alcalino -preferiblemente se utiliza potasio- en un hidrocarburo inerte, y enfriando subsiguientemente la dispersión de metal bajo intenso mezclado a fondo. El metal es precipitado de esta manera en forma muy finamente dividida. Subsiguientemente, se añade la solución de un compuesto orgánico de litio -por ejemplo butil-litio- en el mismo hidrocarburo que se utilizó como medio de dispersión, con lo que se inicia de manera conocida la reacción de transmetalización. A partir de la mezcla de reacción, que contiene ahora litio en forma finamente dividida y el compuesto orgánico de metal alcalino que se obtiene como subproducto dispersado en el disolvente inerte, se elimina seguidamente el agente dispersante utilizando vacío. Este procedimiento puede realizarse a la temperatura ambiente. Preferiblemente se emplea el catalizador en esta forma. Evidentemente, también es posible separar el litio metálico de los compuestos orgánicos de metal alcalino que se obtienen como subproductos en la reacción de transmetalización antes de la eliminación del disolvente inerte.

10

15

20

25

30

De acuerdo con el procedimiento del invento se puede obtener 4-metilpenteno-1 con muy buenos rendimientos

9-5-68



5 y excelente selectividad. La satisfactoria dimerización del propileno en la fase gaseosa es sorprendente, ya que de por sí hubiera sido de temer una isomerización aumentada del 4-metilpenteno-1 o incluso una formación de trí-
10 meros del propileno, aunque solo fuera por el hecho de que en una realización de la reacción en presencia de diluyentes líquidos éstos facilitan el transporte de retorno de material de los productos de reacción desde la masa de contacto, y éstos faltan en este caso. También era sor-
15 prendente la especial actividad del catalizador, ya que cuando se utiliza el procedimiento según el invento, la velocidad de reacción alcanza sin la menor dificultad el grado de transformación logrado en una reacción de dimerización en un hidrocarburo inerte. Además, en el tratamien-
to de los productos de reacción se suprime la separación del medio de reacción inerte.

El procedimiento según el invento puede realizarse también de forma continua con excelente éxito. Sin embargo, en este caso se aconseja utilizar temperaturas de
20 reacción por debajo de 150°C., ya que por encima de estas temperaturas puede aparecer una cierta fatiga de la masa de contacto. Para la realización se introduce propileno en el recipiente de reacción que contiene el catalizador sólido, e inmediatamente después se inicia la dimerización
25 bajo las condiciones de presión antes indicadas y dentro del margen de temperaturas aconsejado. Después de aproximadamente 2 a 10 horas, cuando la presión parcial de vapor de hexeno se aproxima al valor de saturación, se retira continuamente mezcla de reacción, que consiste práctica-
30 mente solo en isómeros de hexeno y en propileno. Se debió



impedir sobrepasar las presiones de vapor de saturación indicadas en la siguiente tabla para diversas temperaturas:

5

T A B L A

Presiones de vapor de saturación de una mezcla de hexenos con 95% de 4-metilpenteno-1

Temperatura (°C) 100 110 120 130 140 150

10

Presión (atmósferas) 3,9 4,9 6,0 7,3 8,8 10,8

15

La mezcla de reacción retirada puede ser separada con facilidad en propileno y en producto de dimerización. El propileno que no ha reaccionado es devuelto al recipiente de reacción, mientras que el 4-metilpenteno-1, que hierve a 53,9°C., puede ser separado con facilidad por destilación de los isómeros de hexeno de mayor punto de ebullición.

20

Ejemplo 1. 20. g. de potasio metálico son fundidos en un matraz de 1 litro en 500 ml de ciclohexano bajo atmósfera de nitrógeno a 80°C. Bajo intensa agitación con un agitador de gran velocidad, el metal es dispersado finalmente, en un espacio de 2 a 5 minutos, a 10 -15.000 vueltas por minuto. Después se interrumpe el caldeo y se para el agitador, y la carga es enfriada hasta -5°C. A esta temperatura se añade gota a gota, bajo lenta agitación con un agitador de vidrio, una solución de 33 g de butil-litio en 165 ml de ciclohexano. Después se continúa la agitación hasta terminar la transmetalización, todavía durante 2 horas.

25

30

16 MAY



La suspensión de catalizador resultante es introducida a presión en un autoclave rodante de 5 litros puesto bajo nitrógeno. Con ayuda de vacío, el agente dispersante es eliminado completamente desde el mismo.

5

Entonces se introducen 1,5 kg. de propileno y se calienta el autoclave hasta 145°C. La presión inicial es de aproximadamente 300 atmósferas manométricas. Acto seguido, el autoclave es hecho rodar durante 10 horas. Dentro de este espacio de tiempo la presión disminuye hasta aproximadamente 190 atmósferas manométricas. Acto seguido, el autoclave es retirado del dispositivo de rodadura susceptible de ser calentado, y es colocado en posición vertical en un bloque de calefacción. A una temperatura de aproximadamente 80-90°C se expande primero lentamente el propileno en exceso a través de un refrigerador intenso. Subsiguientemente se separan por destilación 345 g. de una mezcla de dímeros con un contenido de 91,2% de 4-metilpenteno-1.

10

15

20

Después de enfriar el autoclave hasta la temperatura ambiente y de llenarlo nuevamente con propileno, el catalizador que queda en el recipiente a presión puede ser utilizado de nuevo para la dimerización de propileno.

25

30

Ejemplo 2. Según la descripción del ejemplo 1, se prepara una cantidad 5 veces mayor de suspensión de catalizador. El agente dispersante ciclohexano es eliminado bajo agitación en vacío desde el matraz de reacción. El catalizador en forma de polvo fino remanente es introducido bajo gas protector en un tubo de reacción colocado verticalmente de 3 metros de longitud y de 100 mm. de diámetro



interior sobre una placa de metal sinterizado que se encuentra en la parte inferior. En la parte superior del tubo se fija una segunda placa y se cierra el tubo. Ambos extremos del tubo están unidos por medio de una conducción con una bomba de circulación. Esta conducción de circulación tiene una conexión con la conducción de introducción de propileno y otra con la conducción de retirada de producto de reacción. Después que se hubo cerrado el tubo de reacción, se purga el aparato varias veces con propileno hasta quedar libre de nitrógeno y se calienta hasta 145°C. Para impedir la condensación, todo el aparato debe ser calentado hasta la temperatura de reacción. Con ayuda de una bomba de líquido se comprime el propileno hasta una presión de 300 atmósferas, a través de un evaporador conectado a continuación. Después, se pone en funcionamiento la bomba de circulación con un caudal de alimentación de 10 m³ por hora. La corriente gaseosa pasa por el tubo de reacción de abajo a arriba. El transcurso de la reacción es controlado por cromatografía gaseosa. Tan pronto ha llegado a 9 atmósferas la presión parcial de vapor de hexeno, se retiran 0,3 m³ por hora del producto de reacción circulante. La mezcla de producto es expandida hasta una presión de 10 atmósferas lateralmente hacia la mitad de la altura en una columna de cuerpos de relleno (de 1 m x 50 mm., relación de recirculación 1:1). Bajo esta presión destila en la parte superior de la columna, a 20°C., propileno, que es licuado en un refrigerante cargado con agua de refrigeración a 8°C. El propileno, recuperado en una cantidad de aproximadamente 5,2 Kg. por hora, es conducido a un recipiente de reserva, allí se repone la cantidad de propi-



leno consumida en la dimerización, y se bombea de vuelta al reactor de forma continua. Los dimeros resultantes se encuentran a una temperatura de la parte inferior de la columna de 150°C., en forma líquida en la retorta o matraz de destilación, y pueden ser retirados a través de un refrigerante. Se obtienen 320 g. por hora del producto de reacción que consiste, en un 95%, en 4-metilpenteno-1, y que por subsiguiente destilación es transformado en 4-metilpenteno-1 puro.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 15 de Abril de 1967 bajo el Nº G 49837 IVb/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

- 1.- Procedimiento para la preparación de 4-metilpenteno-1 por dimerización de propileno utilizando litio metálico en calidad de catalizador, que se prepara por transmetalización de un compuesto orgánico de litio Li-R, en que R representa un radical alcohilo con 2 a 18 átomos de carbono, un radical arilo o un radical cicloalcohilo, con otro metal alcalino en un disolvente inerte, caracteri



zado porque la reacción de dimerización se realiza, después de eliminar el disolvente, sobre el catalizador sólido de litio en fase gaseosa, a temperaturas de 100 a 175°C y a una presión de como mínimo 10 atmósferas manométricas.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de dimerización se realiza a temperaturas entre 120 y 150°C y a una presión de 150 a 500 atmósferas manométricas.

10

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción de dimerización se realiza sobre un catalizador de litio que contiene todavía el compuesto alcalino orgánico que se obtiene como subproducto en la transmetalización.

15

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto presente en el catalizador de litio como subproducto de la transmetalización, es un compuesto orgánico de potasio.

20

5.- Procedimiento para la preparación de 4-metilpenteno-1.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

25

Madrid, 16 MAY. 1968

P.A.

Alberto de Eizab...

9-5-68

BDG/.