

EX-USA



373878

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en 99
Park Avenue, New York, U.S.A., relativa a:

"METODO PARA LA HIDROGENACION DE NAFTALENO
A 1,4-DIHIDRONAFTALENO"

=====

Inventores: George Louis Seibel Jr. y
Leo Herman Broering

Prioridades: Solicitud de patente en U.S.A. Nº
664,637 del 31 agosto 1967.

Nota: Como división de la solicitud de patente 357.673.



373878

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un método para la hidrogenación de naftaleno a 1,4-dihidronaftaleno, y más particularmente a una mejora en el procedimiento que facilita la recuperación de 1,4-dihidronaftaleno a partir de la mezcla de reacción, dando por resultado mayores rendimientos. -

- Los derivados dihidro de hidrocarburos aromáticos, incluyendo 1,4-dihidronaftaleno, se han empleado recientemente como moderadores del peso molecular en la polimerización controlada de compuestos orgánicos no saturados con alfincaltalizadores. Un alfincaltalizador de polimerización da un régimen desusadamente rápido de polimerización y buenos rendimientos. Sin embargo, los alfincaltauchos tal como se producen convencionalmente tienen pesos moleculares extremadamente altos, por lo general superiores a 2 millones y frecuentemente superiores a 5 millones, que tienden a hacer que los alfincaltauchos sean muy correosos y presenten poca capacidad de plastificación y una extremadamente baja capacidad de formación de bandas al ser molidos. Las patentes norteamericanas n^o. 3.067.187, patentada el 4 diciembre 1962, y n^o 3.223.691, patentada el 14 diciembre 1965, concedidas a Greenberg y otros, muestran que la reacción de polimerización y el peso molecu-

373878

15 NOV. 1951



lar de los alfincauchos pueden controlarse realizando la polimerización en presencia de un derivado dihidro de un hidrocarburo aromático, tal como 1,4-dihidronaftaleno, como moderador del peso molecular. Así, el 1,4-dihidronaftaleno se ha convertido en un importante material de partida del proceso de preparación de alfincauchos. - - - - -

5. Se conoce de hace tiempo el preparar 1,4-dihidro naftaleno por reducción del naftaleno con sodio y alcohol. El naftaleno se disuelve en un solvente en una cantidad que proporcione una relación en peso de solvente a naftaleno de aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 3:1, y se mezcla con él una dispersión de sodio en un solvente adecuado. Se añade un alcohol a la mezcla para que reaccione con sodio con objeto de que forme un correspondiente alcóxido sódico, y con ello se libera hidrógeno. El hidrógeno reduce el naftaleno a 1,2- y 1,4-dihidronaftaleno. - - - - -

10. Al trabajar la mezcla de reacción, se añade agua a la masa de reacción, para hidrolizar el alcóxido sódico al alcohol más hidróxido sódico. Dado que el hidróxido sódico puede provocar la isomerización de 1,4-dihidronaftaleno al 1,2-isómero, el hidróxido sódico se elimina tan rápidamente y tan completamente como sea posible. Esto se hace dejando que la masa de reacción se sedimente, por lo que se forma una capa acuosa que contiene la mayor parte del hidróxido sódico y luego se decanta la capa acuosa. El resto de la masa de reacción se lava entonces varias veces con



373878

agua y se deja sedimentar y se decanta, para eliminar el hidróxido sódico residual y también el alcohol. Si se desea, el producto puede concentrarse destilando fraccionadamente el solvente y secándolo, por ejemplo, a través de una columna de tamiz molecular. - - - - -

5. Se ha hallado que este procedimiento es más bien ineficaz y da por resultado rendimientos relativamente bajos del deseado producto 1,4-dihidronaftaleno, poca cuenta de naftaleno, es decir, la cantidad de naftaleno en los productos de reacción como porcentaje del utilizado como material de partida, y una relación indeseablemente baja de 1,4-dihidronaftaleno al 1,2-isómero. Los pobres resultados obtenidos se consideran debidos en parte a las grandes cantidades de alcóxido sódico no dispersado, que dificultan la mezcla adecuada de los reaccionantes y el control de la reacción, y en parte a la formación de emulsiones estables durante las etapas de lavado que evitan el lavado eficaz del producto y una separación clara de la capa acuosa que contiene hidróxido sódico respecto al producto. - - - - -

10. Según la presente invención, el rendimiento de 1,4-dihidronaftaleno, la cuenta del naftaleno y la relación de 1,4-dihidronaftaleno respecto al 1,2-isómero en el producto, puede aumentarse substancialmente realizando la hidrogenación del naftaleno en un sistema solvente que contenga un solvente para el naftaleno en una relación en peso respecto al naftaleno del orden de aproximadamente 4:1 a

15. 20. 25.



373878

- aproximadamente 6:1. La utilización de grandes cantidades de solvente para el naftaleno respecto al naftaleno, es decir, el proporcionar una relación de solvente: naftaleno de por lo menos aproximadamente 4:1 garantiza que el alcóxido sódico formado permanece disperso, y por lo tanto no dificulta la adecuada mezcla de los reaccionantes ni el control de la reacción. Además, el procedimiento de la presente invención reduce substancialmente o elimina la formación de emulsiones estables durante las etapas de lavado y da por resultado la formación de una separación clara y bien definida entre la capa acuosa que contiene hidróxido sódico y el resto de la masa de reacción (o la capa orgánica), por lo que facilita la eliminación rápida y completa de la capa acuosa que contiene el hidróxido sódico respecto al resto de la masa de reacción, y por ello inhibe la formación del 1,2-isómero. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

Es debido a las razones anteriormente mencionadas que la presente invención mejora substancialmente los rendimientos del deseado producto 1,4-dihidronaftaleno, mejora la cuenta del naftaleno, y aumenta también la relación de 1,4-dihidronaftaleno respecto al 1,2-isómero. - - - - -

- 20.

El producto final obtenido según el procedimiento de la invención es, de manera general, una mezcla de 1,4- y 1,2-dihidronaftaleno, y 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (tetralin) y contiene una alta relación en peso del 1,4-isómero al 1,2-isómero. Esta mezcla de hidronaftalenos puede emplear

- 25.

15 NOV



373878

se, como se había, como moderador del peso molecular en los procesos de polimerización indicados en las patentes concedidas mencionadas anteriormente. No obstante, si se requiere 1,4-dihidronaftaleno substancialmente puro, el 1,4-isómero

5. puede recuperarse por medio de técnicas normales, tales como cristalización y destilación. - - - - -

Al realizar el procedimiento según la presente invención, se empleará preferentemente un naftaleno de alta pureza, a fin de minimizar las reacciones secundarias del

10. naftaleno y del sodio, que podrían dar por resultado la formación de emulsiones estables durante las etapas de lavado que evitan una separación clara de la capa acuosa respecto a la capa que contiene el producto. - - - - -

Como se ha indicado anteriormente, a fin de garantizar un buen mezclado de los reaccionantes y una separación clara y bien definida entre la capa acuosa que contiene el hidróxido sódico y el resto de la masa de reacción, con una intercara definida en el mojado, es decir, la primera etapa de lavado y en las etapas subsiguientes de lavado, el solvente del naftaleno debe emplearse en una relación en peso respecto al naftaleno del orden de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 6:1 y preferentemente del orden de aproximadamente 4,25:1 a aproximadamente 5,0:1. Una proporción por debajo de aproximadamente 4:1 no garantiza una intercara bien definida entre la capa acuosa y el resto de la masa de reacción,

15.

20.

25.

mientras que una proporción por encima de 6:1 no mejora notoriamente la separación y da por resultado mayores volúme-

373878

15 N



nes del solvente a manipular. - - - - -

El naftaleno puede disolverse en cualquier solvente adecuado en el que sean solubles el naftaleno y el alcohol y que sea químicamente inerte respecto a los reaccionantes y a los productos. Los solventes típicos incluyen solventes de hidrocarburo alifático de cadena ramificada y recta. Los hidrocarburos alifáticos de cadena ramificada que son adecuados para utilizar en la presente invención son los que tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 15

5. átomos de carbono. Los ejemplos de hidrocarburos adecuados incluyen 2-metilpropano, 2-metilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, 2,2,4-trimetilpentano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2,4-dimetilhexano, 2,5-dimetilhexano, 2,2,4-trimetilhexano, 2,3,4-trimetilhexano, 3,3,4-trimetilhexano, 2-metilheptano, 3-metilheptano, 2,3-dimetilheptano, 3,4-dimetilheptano, 2-metiloctano, 2,3-dimetiloctano, 2-metilnonano, 3,4-dimetilnonano, 3-metildecano, 2-metilundecano, 2-metildodecano, 2,2,4-trimetildodecano, etc. y mezclas de los mismos. Si bien se han indicado los ejemplos con respecto a los hidrocarburos alifáticos mono-, di-, y trimetilsustituídos, debe observarse que se consideran aplicables otros hidrocarburos alquilsustituídos inferiores. Otros radicales alquilo adecuados incluyen etilo, isopropilo, butilo, etc. Son especialmente adecuadas, dado que pueden obtenerse fácilmente, mezclas comerciales
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

373878

15 NOV



de hidrocarburos alifáticos ramificados, tales como Isopar C que es una mezcla de isoparafinas que contiene 70 a 80% de 2,2,4-trimetilpentano y homólogos del mismo, Isopar E, del que se dará a continuación un análisis específico en los

5. ejemplos 2 y 3, y hexano. - - - - -

Los hidrocarburos cicloalifáticos que pueden utilizarse incluyen ciclohexano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano y metilciclohexano. Los hidrocarburos alifáticos de cadena recta que pueden utilizarse incluyen n-pentano,

10. n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, n-nonano y n-undecano. - - - - -

La dispersión de sodio que se mezcla con la mezcla naftaleno-solvente debe contener una cantidad de sodio suficiente para liberar una cantidad de hidrógeno del orden de

15. aproximadamente 5 a aproximadamente 10% en exceso respecto al estequiométricamente requerido para reducir substancialmente todo el naftaleno a 1,4-dihidronaftaleno. Se utiliza un exceso de alcohol de aproximadamente 5 a aproximadamente 10%, basado sobre la cantidad de sodio presente, por encima

20. de la cantidad requerida para producir tal hidrógeno, con objeto de evitar que haya sodio libre presente al final de la reacción. - - - - -

La dispersión de sodio puede prepararse siguiendo técnicas convencionales, tales como las expuestas en patentes

25. concedidas. La concentración de sodio en la dispersión no es crítica, en tanto haya presente bastante sodio para suminis-

373878

15



trar el exceso del 5 al 10% en peso de hidrógeno estequiométricamente necesario para que reaccione con el naftaleno. - -

Usualmente, es satisfactoria una concentración de sodio en la dispersión del orden de aproximadamente 2 a aproximadamente 50%.

5. Al preparar la dispersión, el sodio puede dispersarse en cualquier solvente adecuado en el que se preparen comunmente las dispersiones de sodio, tales como hidrocarburos tal como éter de petróleo, pentano, ciclopentano, ciclohexano, los hexanos, los heptanos, octanos, espíritu mineral, aceite mineral, alquilatos, que comprenden hidrocarburos ramificados de parafina con alto número de octano, mezclados de manera general con otras mezclas de hidrocarburos, por ejemplo, Isopar E e Isopar C y cualquiera de los hidrocarburos alifáticos de cadena ramificada mencionados anteriormente.
10. Se prefieren espíritus minerales inodoros, con un punto de ebullición del orden de 176-207,78°C y los Isopar. - -
- 15.

El alcohol debe añadirse muy lentamente al sistema naftaleno-sodio-solvente, con buena agitación para garantizar que el alcóxido sódico formado se dispersará perfectamente en la mezcla de reacción. Durante la reacción del alcohol con el sodio y la subsiguiente reducción del naftaleno a 1,4-dihidronaftaleno, la temperatura de la mezcla de reacción debe mantenerse dentro del orden de aproximadamente 23,89 a aproximadamente 121,11°C, o superior, y preferentemente de aproximadamente 43,33 a aproximadamente 101,67°C.

20.

25. La temperatura máxima de reacción es la temperatura de descomposición de los productos o reaccionantes. - - - - -



373878

15

La reacción del naftaleno, sodio y alcohol debe dejarse proseguir hasta que se haya reducido substancialmente todo el naftaleno a 1,4-dihidronaftaleno. Esto puede requerir un tiempo de reacción de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 horas, según los reaccionantes, las cantidades empleadas y las condiciones de reacción. Normalmente, se emplea un tiempo de reacción de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 horas. - - - - -

Los alcoholes empleados en el procedimiento de la presente invención pueden ser cualquier alcohol monohídrico que reaccione con sodio para formar el alcóxido sódico y liberar hidrógeno. Son ejemplos típicos de tales alcoholes el metanol, etanol, propanol, isopropanol, los butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles. Se prefiere el isopropanol puesto que el régimen de liberación del hidrógeno durante la formación del alcóxido es más lento y por consiguiente más controlable cuando se utiliza isopropanol. - - - - -

En la etapa de mojado con agua o lavado inicial en agua se añade agua lentamente a la mezcla de reacción para descomponer el alcóxido en hidróxido sódico y el alcohol. Cuando esta descomposición es completa, se añade un gran volumen de agua adicional y la mezcla se agita, por ejemplo, de 5 a 15 minutos. Esta mezcla se deja sedimentar, dando por resultado la formación de una capa acuosa que contiene la mayor parte del hidróxido sódico y esta capa se separa en-

373878

15



5. tences. Se desea una relación en peso de agua respecto al solvente para el naftaleno presente en el producto de reacción del orden de aproximadamente 0,6:1 a aproximadamente 1,25:1 y preferentemente de aproximadamente 0,7:1 a aproximadamente 0,9:1, para garantizar la reducción completa del alcóxido en alcohol e hidróxido sódico y para diluir el hidróxido sódico formado. - - - - -

10. Los subsiguientes lavados con agua después de la eliminación de la capa acuosa inicial que contiene la mayor parte del hidróxido sódico son importantes para garantizar la eliminación de la mayor parte del alcohol y el hidróxido sódico residual y por ello reducir la posibilidad de la formación de grandes cantidades del 1,2-dihidronaftaleno. La relación agua a solvente del naftaleno empleada en los lavados

15. subsiguientes con agua debe ser del orden de aproximadamente 0,25:1 a aproximadamente 2:1 y preferentemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1,7:1. El empleo de relaciones de agua a solvente por debajo del orden mencionado anteriormente da por resultado, en muchos casos, una eliminación incompleta de hidróxido sódico y de alcohol, mientras que la

20. utilización de relaciones de agua a solvente superiores a las indicadas en la gama anterior no proporciona beneficios notables y da por resultado volúmenes superiores de agua en el producto de reacción, que deben eliminarse del mismo. - -

25. Después de las etapas de mojado y lavado, el producto puede concentrarse eliminando agua y alcohol por des-

15 NOV.



373878

tilación desde aproximadamente 1/2 a aproximadamente 3/4 de la carga de solvente inicial. El secado final puede realizarse haciendo pasar la solución dihidronaftaleno-solvente a través de un tamiz molecular adecuado. - - - - -

- 5. El procedimiento de la presente invención puede realizarse empleando un equipo convencional que incluye un recipiente o reactor cerrado y agitado, provisto de una camisa para la refrigeración con agua y provisto con una purga para gas inerte, tal como nitrógeno, pasos o entradas adecuadas para cargar los reaccionantes, preferentemente en la parte superior del reactor, y un paso o salida de descarga en el fondo del reactor. El reactor puede contener una mirilla en la parte inferior del mismo modo que pueda observarse la intercara capa acuosa-capa orgánica desarrollada en la mezcla de reacción. - - - - -
- 10.
- 15.

Los ejemplos siguientes representan, a opinión de los inventores, realizaciones preferidas de su invención. - -

EJEMPLO 1

Experimento 1

- 20. Se preparó 1,4-dihidronaftaleno según el procedimiento de la presente invención como sigue: Se disolvieron 200 libras de naftaleno refinado en 1000 libras de hexano comercial seco en un reactor Pfaudler de 500 galones 316 SS, provisto de un agitador de tipo ancla de 3 hp, a 90 rpm, y



373878

provisto de una purga de nitrógeno y de un paso para la adición de dispersión de sodio, así como de rotámetros para cargar isopropanol y agua. Se añadió a la mezcla de naftaleno-hexano una dispersión de sodio al 25% en espíritu mineral

- 5. inodoro, de un punto de ebullición del orden de 176-207,78°C, que contenía 76,8 libras de sodio, es decir, un exceso de sodio de aproximadamente 7% basado en la cantidad de naftaleno de la mezcla. - - - - -

Se añadieron a la mezcla 298 libras de isopropanol, que representaban aproximadamente 58,5% de exceso basado en la cantidad de naftaleno de la mezcla, en un período de aproximadamente cinco horas durante el cual tiempo la temperatura máxima de la mezcla fué de aproximadamente 62,78°C. La masa de reacción se agitó durante la noche (aproximadamente 16 horas) antes de mojarla y de lavarla. - - - - -

- 10.
- 15.

Se mezclaron aproximadamente 800 libras de agua con la masa de reacción durante aproximadamente 15 minutos, mientras se mantenía una temperatura de 38°C y la mezcla resultante se dejó sedimentar durante aproximadamente 15 minutos. Se formó con ello una capa acuosa que contenía la mayor parte del hidróxido sódico. Se observó una intercara bien definida entre la capa acuosa y el resto de la masa de reacción. La capa acuosa se separó fácilmente del resto de la masa de reacción y se halló que pesaba aproximadamente 829 libras. Se recuperó también una pequeña capa de emulsión (47

- 20.
- 25.



373878

15

libras) que cuando se dejó sedimentar demostró ser principalmente una fase acuosa. - - - - -

5. El resto de la masa de reacción se lavó entonces con aproximadamente 600 libras de agua por medio de la agitación del agua y la masa de reacción durante aproximadamente 15 minutos a una temperatura de 36,67°C y se dejó que la mezcla se sedimentara durante aproximadamente 15 minutos. De nuevo, se observó una intercara bien definida entre la capa acuosa y el resto de la masa de reacción. La capa acuosa que

10. pesaba aproximadamente 802 libras se recuperó del resto de la masa de reacción sin dificultad. - - - - -

15. La masa de reacción se lavó entonces con 600 libras de agua agitando el agua y la masa de reacción durante aproximadamente 15 minutos a una temperatura de 35,56°C. La mezcla se dejó sedimentar durante aproximadamente 15 minutos después de los cuales se observó una intercara bien definida entre la capa acuosa y el resto de la masa de reacción. La capa acuosa que pesaba 698 libras se recuperó del resto de la masa de reacción sin dificultad. - - - - -

20. Después de ello, la masa de reacción se destiló para eliminar unas 700 libras de hexano que contenían pequeñas cantidades de agua e isopropanol. El producto se transfirió entonces a tambores de acero inoxidable. - - - - -

25. Se analizaron muestras del producto final por lo que se refiere al tetralin (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno),

373878

15



1,2-dihidronaftaleno, 1,4-dihidronaftaleno y naftaleno. Se halló que la conversión de naftaleno a 1,4-dihidronaftaleno era de aproximadamente 88% y se halló que la conversión a 1,2-dihidronaftaleno era de aproximadamente 12,3% o una relación en peso del 1,4-isómero al 1,2-isómero de aproximadamente 7,13:1. Se halló que la cuenta del naftaleno era aproximadamente 101,9% (prácticamente, 100%). - - - - -

10. Como control se preparó 1,4-dihidronaftaleno como sigue: El reactor empleado era substancialmente igual que el empleado en el ejemplo 5 con la excepción de que tenía una capacidad de 100 galones. El reactor de 500 galones no se empleó puesto que la separación de las fases acuosa y orgánica en un reactor de 500 galones podría haber sido muy difícil. - - - - -

15. Se mezclaron aproximadamente 221 libras de solvente hexano con 69,6 libras de naftaleno (hexano:naftaleno 3,2:1) en el reactor durante aproximadamente 16 horas (por la noche) para garantizar la completa disolución del naftaleno. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se mezcló con ella una dispersión al 25% de sodio e Isopar E (cuya composición se indica en los ejemplos 2 y 3) que contenía 26,8 libras de sodio y que representaba aproximadamente un exceso del 7% de sodio basado en el naftaleno presente. Después de ello, se añadieron aproximadamente 103,5 libras de isopropanol a la mezcla durante un período de aproximadamente 3,3 horas al tiempo que se mantenía la temperatura de

373878

15



- reacción a un máximo de aproximadamente 76,67°C. La cantidad de isopropanol añadida representaba aproximadamente un exceso de 58,5% basado en el naftaleno presente. Cuando se hubo añadido la cantidad estequiométrica de isopropanol, la consistencia de la masa de reacción había aumentado en una cantidad tal que el agitador era completamente ineficaz. La adición de isopropanol en exceso tenía un pequeño efecto dado el isopropóxido sódico era esencialmente insoluble en el isopropanol. Una cantidad considerable de alcohol quedaba en la
5. parte superior de la masa de reacción; se observó poco cambio después de la agitación durante la noche. Se añadieron lentamente 65 libras de agua a la mezcla de reacción para convertir el isopropóxido en isopropanol e hidróxido sódico. Se formó una emulsión entre el agua y las capas orgánicas por lo
10. que se evitó la separación de las dos capas. Por ello, se añadieron 210 libras adicionales de agua y la mezcla se calentó a 53,33°C. Después de un período de sedimentación de dos horas, se obtuvo una buena separación de las fases acuosa y orgánica. Para el segundo lavado, se añadieron 150 libras de
15. agua pero, de nuevo, se observó una emulsión cuando se intentó eliminar la capa de agua. Se añadieron 105 libras adicionales de agua y la mezcla se calentó a 43,44°C. Después de un breve período de sedimentación se obtuvo una buena separación. Para el tercer lavado, se utilizaron 210 libras de
20. agua; la mezcla se agitó durante unas seis horas y luego se dejó sedimentar durante un final de semana. Se destilaron
25. 150 libras de hexano con agua e isopropanol. - - - - -



373878 15

Se obtuvieron los siguientes resultados en el experimento de control. - - - - -

5. Se halló que la conversión de naftaleno a 1,4-dihidronaftaleno en el producto final era de aproximadamente 26,9%. Se halló que la relación de 1,4-dihidronaftaleno a 1,2-dihidronaftaleno del producto final era de 0,47:1 y que la cuenta del naftaleno era de aproximadamente 93,0%. - - - - -

10. De acuerdo con lo anterior, se observa claramente que cuando la relación hexano:naftaleno empleada era de 5:1 según la presente invención, la conversión del naftaleno a 1,4-dihidronaftaleno era de aproximadamente 61% superior, la relación del 1,4-isómero al 1,2-isómero era de aproximadamente siete veces superior, y que la cuenta del naftaleno era substancialmente más alta que cuando el procedimiento se realizaba según el experimento de control que emplea el hexano y el naftaleno en una relación de 3,2:1. - - - - -

EJEMPLOS 2 y 3

20. Se preparó 1,4-dihidronaftaleno según el procedimiento de la presente invención como sigue, empleando un reactor como el utilizado en el ejemplo 1 que tenía una capacidad de 100 galones. Se disolvió naftaleno refinado en hexano comercial seco para proporcionar una relación en peso de hexano:naftaleno de 4,3:1, en el ejemplo 2 y de 5,0:1 en el ejemplo 3. Se añadió a la mezcla de naftaleno-hexano una dispersión de sodio al 25% en Isopar E. El Isopar E, un material

373878



exento de n-hidrocarburos, tiene la siguiente composición: -

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	2,2,4-trimetilpentano	2,2
5.	2,5-dimetilhexano) 2,4-dimetilhexano)	4,8
	2,3,4-trimetilpentano	11,5
	2,3,3-trimetilpentano	21,1
	3-metilheptano	33,0
	2,2,4-trimetilhexano	6,2
10.	3-metil-4-etilhexano) 3,4-dimetilheptano } 2,3-dimetilheptano } 3,3,4-trimetilhexano }	5,7
	Otros 15 isocomponentes	13,7
15.	C ₉ nafta + C ₁₀₊	<u>1,8</u>
		100,0

Se añadió isopropanol a la mezcla en un período de aproximadamente tres a aproximadamente cinco horas durante el cual tiempo la temperatura máxima de la mezcla fue de aproximadamente 62,78°C a 68,33°C. En el ejemplo 2, donde la relación hexano:naftaleno era de 4,3:1 durante la adición de isopropanol, la mezcla se hizo muy espesa. Sin embargo, era posible mantener una agitación razonablemente buena. La masa de reacción se agitó durante la noche (aproximadamente 16 horas) antes de mojarla y de lavarla. - - - - -

25. En el primer lavado o mojado con agua, se mezcló agua con la masa de reacción, y la mezcla resultante se dejó sedimentar. Se formó con ello una capa acuosa que conte-

373878 15



nía la mayor parte del hidróxido sódico. Se observó una intercara perfectamente definida entre la capa acuosa y el resto de la masa de reacción. La capa acuosa se separó fácilmente del resto de la masa de reacción. - - - - -

5. El resto de la masa de reacción se lavó entonces con agua por agitación del agua y de la masa de reacción y dejando sedimentar la mezcla. Se observó de nuevo una intercara perfectamente definida entre la capa acuosa y el resto de la masa de reacción. Se recuperó sin dificultad la capa acuosa del resto de la masa de reacción. - - - - -

10. La masa de reacción se lavó entonces con más agua agitando el agua y la masa de reacción y la mezcla se dejó sedimentar. Se observó una intercara bien definida entre la capa acuosa y el resto de la masa de reacción. La capa acuosa se recuperó del resto de la masa de reacción sin dificultad. - - - - -

15. Después de ello, la masa de reacción se destiló para eliminar agua e isopropanol del producto. El producto se transfirió entonces a tambores de acero inoxidable. - - -

20. La tabla I siguiente indica los datos pertinentes de los ejemplos 2 y 3 incluyendo las libras de solvente hexano, naftaleno, sodio e isopropanol, el % de sodio teóricamente requerido, el % de isopropanol teóricamente requerido, las temperaturas de reacción y las condiciones de lavado, incluyendo libras de agua añadida, tiempo de agitación, tiempo

25.

373878

15



do sedimentación y libras de capa acuosa decantada. - - - -

TABLA I

<u>Ejemplo Nº.</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Solvente hexano-libras	217	250
5. Carga naftaleno - libras	50	50
Relación hexano-naftaleno	4,3:1	5,0:1
Carga sodio - libras (1)	19,2	19,2
% del teórico (2)	107	107
10. Carga isopropanol - libras	74,5	74,5
% del teórico (2)	158,5	158,5
Tiempo de adición - horas	4,0	4,5
Temperatura de reacción - inicial °C	30	32,22
máxima °C	71,11	71,11
<u>Primer lavado con agua</u>		
15. Agua añadida - libras	200	200
Temperatura - °C	23,89	31,67
Tiempo de agitación - horas	0,2	0,1
Tiempo de sedimentación - horas	1,5	0,1
Capa acuosa decantada - libras	188	204
<u>Segundo lavado con agua</u>		
20. Agua añadida - libras	155	150
Tiempo de agitación - horas	0,2	0,1
Tiempo de sedimentación - horas	0,6	0,1
Capa acuosa decantada - libras	216	206
<u>Tercer lavado con agua</u>		
25. Agua añadida - libras	150	150
Tiempo de agitación - horas	17	0,1
Tiempo de sedimentación - horas	7	0,1
Capa acuosa decantada - libras	170	174

373878

15



(1) Sodio cargado como dispersión al 25,6% en Isopar E.

(2) Basado en naftaleno. - - - - -

Las muestras de los productos finales de ambos ejemplos 2 y 3 se analizaron por lo que se refiere al tetralin (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno), 1,2-dihidronaftaleno, 1,4-dihidronaftaleno y naftaleno, y los resultados se indican en la tabla II siguiente: - - - - -

TABLA II

<u>Ejemplo N^o.</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
10. Conversión naftaleno		
a) a 1,4-dihidronaftaleno	73,6%	67,3%
b) a 1,2-dihidronaftaleno	18,4%	20,8%
Relación en peso 1,4-isómero:1,2-isómero	4,0:1	3,24:1
Cuenta de naftaleno	93,0%	94,0%
15. Peso del producto total - libras	164	127

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

20. 1.- Método para la hidrogenación de naftaleno a 1,4-dihidronaftaleno, que incluye las etapas de hacer reaccionar naftaleno, sodio y un alcohol en un solvente inerte para formar alcóxido sódico e hidrogenar el naftaleno a 1,4-dihidronaftaleno, añadir agua a la masa de reacción para con



373878

15

vertir el alcóxido sódico al alcohol y formar una capa acuosa que contiene hidróxido sódico, separar la capa acuosa del resto de la masa de reacción y lavar el resto de la masa de reacción para eliminar el alcohol y el hidróxido sódico residual,

5. caracterizado porque comprende realizar la hidrogenación del naftaleno en solución en un solvente inerte para el naftaleno en una relación en peso respecto al naftaleno del orden de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 6:1, para facilitar con ello la separación de la capa acuosa que contiene el hidróxi-

10. do sódico del 1,4-dihidronaftaleno, aumentar el rendimiento de 1,4-dihidronaftaleno y reducir la formación de 1,2-dihidro naftaleno. - - - - -

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el solvente del naftaleno es un hidrocarburo alifático. - - - - -

15.

3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el solvente es hexano. - - - - -

4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol es isopropanol. - - - - -

20.

5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el solvente del naftaleno se utiliza en una relación respecto al naftaleno del orden de aproximadamente 4,25:1 a aproximadamente 5:1. - - - - -

25.

6.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la dispersión de sodio contiene una cantidad de so-

373878,5



dic para dar una cantidad de hidrógeno del orden de aproxima-
damente 5 a aproximadamente 10% en exceso respecto al este-
quiométricamente necesario para reducir el naftaleno presen-
te a 1,4-dihidronaftaleno. - - - - -

5.

7.- Método según la reivindicación 1, caracteriza-
do porque el alcohol se emplea con un exceso del orden de
aproximadamente 5 a aproximadamente 10% basado en la cantidad
de sodio presente. - - - - -

10.

8.- "METODO PARA LA HIDROGENACION DE NAFTALENO A
1,4-DIHIDRONAFTALENO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la
presente memoria que consta de veintitrés hojas, foliadas y
mecanografiadas por una sola de sus caras.