

401191



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

PATENTE DE INVENCION

Case No. 22.958

401191

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
TERPINOLENO Y DIPENTENO.

Solicitante: ARIZONA CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana,
residente en 111 West 50th Street, New York,
N.Y. de A.

Int. Cl. C 07 C

5. Esta invención se relaciona con un procedimiento mejorado para la isomerización de terpenos, en particular, turpentina, alfa-pineno y beta-pineno. Más particularmente, se relaciona con la producción de dipenteno y terpinoleno mediante isomerización

401191

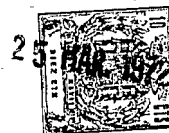
- 2 -



de turpentina, alfa-pipeno, beta-pipeno o mezclas de estos compuestos. El terpinoleno puede obtenerse también a partir de dipenteno.

- El dipenteno constituye un artículo importante de comercio y existe una gran demanda para la producción de resinas terpénicas empleadas en revestimientos por fusión en caliente, adhesivos y similares. La técnica anterior muestra diversos ejemplos de la isomerización de alfa-pipeno. Por ejemplo, la patente USA Nr. 2.382.641 concedida a Kharasch, describe la conversión de alfa-pineno ópticamente activo a limoneno, el cual es la forma ópticamente activa del dipenteno. De acuerdo con esta patente, dicha conversión se realiza mediante calentamiento con ácidos orgánicos, tales como ácidos benzoil-benzóico o salicílico, en presencia de amidas de ácidos orgánicos, tales como formamida o acetamida, a 140 - 200°C, durante 15 - 50 horas. El procedimiento de la presente invención es ventajoso ya que evita el empleo de cantidades sustanciales de ácidos orgánicos y amidas que son de elevado precio y porque la isomerización se efectúa en pocas horas y en excelentes rendimientos.
5. importante de comercio y existe una gran demanda para la producción de resinas terpénicas empleadas en revestimientos por fusión en caliente, adhesivos y similares. La técnica anterior muestra diversos ejemplos de la isomerización de alfa-pipeno. Por ejemplo, la
10. patente USA Nr. 2.382.641 concedida a Kharasch, describe la conversión de alfa-pineno ópticamente activo a limoneno, el cual es la forma ópticamente activa del dipenteno. De acuerdo con esta patente, dicha conversión se realiza mediante calentamiento con ácidos orgánicos, tales como ácidos benzoil-benzóico o salicílico, en presencia de amidas de ácidos orgánicos, tales como formamida o acetamida, a 140 - 200°C, durante 15 -
15. 50 horas. El procedimiento de la presente invención es ventajoso ya que evita el empleo de cantidades sustanciales de ácidos orgánicos y amidas que son de elevado precio y porque la isomerización se efectúa en pocas horas y en excelentes rendimientos.
- 20.

- El terpinoleno constituye un artículo de comercio único y existe una gran demanda para su uso en la producción de derivados sazonantes y aromatizantes y para la modificación de polímeros y copolímeros sintéticos. El terpinoleno se encuentra en ciertos aceites de origen natural en cantidades menores así como en ciertas fracciones de turpentina y normalmente se aísla como un subproducto de estas fuentes.
- 25.
- 30.

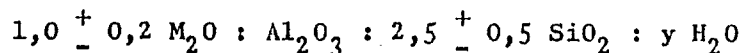


- La patente USA Nr. 3.140.322 de Frilette y Weisz, describe el empleo de zeolita 10X activada para reducir la formación de polímero en la isomerización de alfa-pineno el cual se ha encontrado produce canfeno como producto principal. En la discusión de la actividad de los tamices moleculares 13X en el Journal of Physical Chemistry, Volumen 64, página 382, Weisz y Frilette establece que "el alfa-pineno no sufre ninguna reacción cuando se refluye con la forma Na^+ [zeolita 13X], pero se convierte extensivamente a canfeno mediante la sal de Ca^{++} [zeolita 10X]".

- La patente USA Nr. 3.270.075, concedida a Derfer et al, describe la isomerización de alfa-pineno a un isomerizado rico en dipenteno con una zeolita 10X o 13X a una temperatura del orden de 65 a 110°C aproximadamente. Sin embargo, esta patente describe específicamente que el empleo de temperaturas superiores es perjudicial.

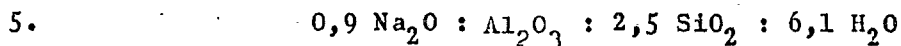
- De acuerdo con esta invención, un material de alimentación que contiene terpeno o pineno, el cual puede incluir alfa-pineno, beta-pineno, limoneno, dipenteno o turpentina, se isomeriza en presencia de menos del 10 % de un catalizador zeolítico del tipo 13X.

- La zeolita X puede representarse en términos de relaciones molares de óxido, en la forma siguiente:





en donde M es un metal alcalino e y tiene un valor de 0 a 8 en función de la identidad del metal alcalino y del grado de hidratación del cristal. Por ejemplo, la forma sódica puede representarse como sigue:



- Normalmente, las zeolitas sódicas, anhidras, sintéticas, del tipo X, tienen la composición $\text{Na}_{86} (\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106}$ y un diámetro eficaz de poros de 13 Angstroms aproximadamente. Sus estructuras cristalinas son tales que poseen un gran número de poros caracterizados por un tamaño excepcionalmente uniforme. Tal y como se venden en el comercio, estos catalizadores se encuentran en lechada acuosa o en una forma prácticamente deshidratada teniendo normalmente un contenido en agua del 1 % aproximadamente. Otros tamices de metales alcalinos, incluyendo los de potasio y litio, son similares al tamiz de sodio, el cual es representativo para el propósito de esta invención. Los aluminosilicatos de metal alcalino que la presente invención incluye, se describen adicionalmente en diversas patentes USA, incluyendo las patentes Nr. 2.882.244 y 3.140.249.

- Los catalizadores de tamices moleculares empleados en esta invención pueden operarse en una amplia gama de contenidos en agua así como en forma anhidra. El catalizador húmedo puede secarse a una temperatura de 100 a 450°C aproximadamente, con preferencia a 300°C aproximadamente, con el fin de obtener un catalizador que tiene un contenido en agua

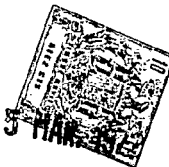


del 2 al 6 % aproximadamente, preferiblemente del 4%. Se ha encontrado igualmente que el catalizador húmedo o anhidro puede incrementarse en actividad mediante lavado y secado ulterior.

5. Sorprendentemente, se ha descubierto que el catalizador de alúminosilicato que contiene sodio, puede pretratarse eficazmente mediante el tratamiento del mismo con agua para realzar su actividad. Por el término "tratamiento con agua", se quiere
10. dar a entender que el catalizador se mezcla con grandes volúmenes de agua y se lava. Se ha encontrado que mediante la mezcla del catalizador con un volumen de agua relativamente elevado en comparación con la formación de lechadas en donde se utilizan pequeños volúmenes de agua, es decir, desde más de 1 a 15 veces
15. aproximadamente el volumen de agua basado en el catalizador mezclado en la misma, con preferencia de 2 a 10 veces aproximadamente, puede activarse sustancialmente el catalizador. Normalmente, los catalizadores de tamices moleculares empleados en esta invención son lavados o mezclados desde por lo menos 1 a 10 veces aproximadamente con grandes volúmenes de agua que son en general superiores a un tanto por ciento en volumen
20. igual de catalizador y, preferiblemente, de 2 a 10 veces aproximadamente el volumen del catalizador a activar.

- En una versión de esta invención, un material de alimentación de contiene pineno se isomeriza empleando menos del 10 % aproximadamente, basado
30. en el peso de la alimentación, de un catalizador de

401191



- 6 -

- zeolita de tamiz molecular 13X. Inmediatamente se forma el terpinoleno y la reacción puede detenerse en cualquier momento y separarse el terpinoleno mediante fraccionamiento u otro proceso de separación. Sin embargo, y de forma muy sorprendente, se ha encontrado que cuando el pineno se ha consumido prácticamente, es decir, cuando la reacción ha llegado a un grado de completamiento del 90 % y más, la cantidad de terpinoleno producida es prácticamente máxima.
- 5.
10. Las temperaturas de reacción preferidas son del orden de 120 a 200°C aproximadamente, más preferiblemente de 150 a 190°C aproximadamente.
15. En general, los tiempos de reacción no son críticos y pueden emplearse tiempos que varían de 1 a 15 horas. Por conveniencia, se ha encontrado que los tiempos de reacción comprendidos entre 2 y 5 horas son satisfactorios. El catalizador puede encontrarse en una cantidad del orden de 0,1 a 10 % aproximadamente. Sin embargo, para una operación normal se prefiere una cantidad de 0,25 a 5 % aproximadamente. Una gama particularmente deseable es la de 0,25 a 2 %. El procedimiento puede realizarse tanto discontinua como continuamente, pero se prefiere el procedimiento discontinuo. En adición, el procedimiento puede realizarse a presiones autógenas, elevadas o reducidas.
- 20.
- 25.
30. El procedimiento de esta invención es único ya que mientras las amplias condiciones de isomerización no críticas proporcionan un rendimiento satisfactorio de terpinoleno, el producto deseado pue-



- de maximizarse a un nivel mucho más elevado permitiendo que la reacción de isomerización del pineno avance a un grado de completamiento sustancial, es decir, permitiendo que la reacción avance hasta un grado de completamiento del 90 % y aún más. Para una maximización total es preferible un grado de completamiento del 95 % o más.

- En otra versión de esta invención se calienta a reflujo con menos del 10 % aproximadamente, basado en el peso de la alimentación, de un catalizador zeolítico de tamiz molecular 13X. La reacción puede proceder durante cualquier tiempo deseado, pero normalmente, dicho tiempo está limitado a 1 - 15 horas. El isomerizado resultante se filtra entonces para separar los tamices moleculares que son entonces reciclados y el isomerizado se fracciona. Normalmente, el dipenteno constituye el producto predominante.

- El proceso de isomerización de la presente invención se realiza en general a temperaturas de 140 a 200°C aproximadamente. Las temperaturas de reacción preferidas son del orden de 150 a 175°C aproximadamente y más preferiblemente de 154 a 173°C aproximadamente. En general, se utilizan tiempos de reacción de 1 a 15 horas. Con preferencia, los tiempos de reacción son de 2 a 4 horas aproximadamente. El catalizador puede ser un tamiz intercambiador de metal alcalino de tipo X incluyendo los tamices que han sido intercambiados por sodio, potasio y litio. La cantidad de catalizador empleado puede ser de 0,1 a 5 % aproximadamente, basado en el peso de la alimenta-

401191



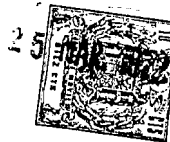
- 8 -

ción, para las operaciones normales. Sin embargo, se prefiere el empleo de 0,25 a 2 % aproximadamente. El procedimiento puede realizarse discontinua o continuamente y a presión autógena, elevada o reducida.

5. La invención se ilustra adicionalmente por la figura adjunta la cual muestra un diagrama de flujos del proceso.

10. Como se muestra en la figura, el catalizador zeolítico puede pretratarse opcionalmente con agua en el mezclador 1, filtrarse en la prensa de filtro 2, secarse en el secador 3 y almacenarse en 4. Sin embargo, el pretratamiento del catalizador no es necesario para obtener el rendimiento incrementado de la presente invención.

15. El catalizador procedente del almacenamiento 4 o bien catalizador sin tratar, y el material de alimentación de terpeno, se alimentan al reactor 5, en donde tiene lugar la reacción bajo las condiciones anteriormente indicadas, después de lo
20. cual la mezcla de catalizador y producto se separa en la prensa de filtro 6. El catalizador se dirige a un separador bajo vacío 9 para separar cualquier producto restante y a continuación, se dirige al calcinador 10 para ser calentado y reciclado al procedimiento. El
25. producto isomerizado de la prensa de filtro 6, que contiene predominantemente dipenteno pero también cantidades menores de terpinoleno y canfeno, se cicla a un tanque de retención 7, el cual recibe también el efluente procedente también del separador 9. El
30. producto combinado del tanque 7 se destila entonces en la



columna 8 para separar los diversos productos fraccionales.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. A menos que se especifique lo contrario, todas las partes y porcentajes se indican en peso.

5.

EJEMPLO 1

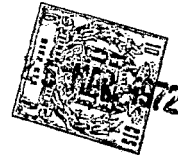
Parte 1 (activación del catalizador)

10. Se cargan 225 kg de tamices moleculares 13 X (Linde Division of Union Carbide Corporation) a la caldera 1 que contiene 940 litros de agua desionizada. La mezcla se deja entonces que forme una lechada durante 30 minutos y se filtra a través de la prensa de filtro 2, siendo desechado el efluente. La torta del filtro se transfiere al secador 3, en donde
15. se seca durante 16 horas a 300°C, antes de transferirse al tanque de almacenamiento 4 del catalizador.

Parte 2 (procedimiento)

20. La caldera 5 se purga con un gas inerte, con preferencia nitrógeno, antes de cargar 1.755 kg de alfa-pineno. A continuación se añaden, mientras se agita a 250 rpm, 17,55 kg del catalizador de la parte 1 de este ejemplo. Entonces, se cierra la puerta y la temperatura se eleva rápidamente. La mezcla comienza el reflujo a 160°C aproximadamente y en

401191



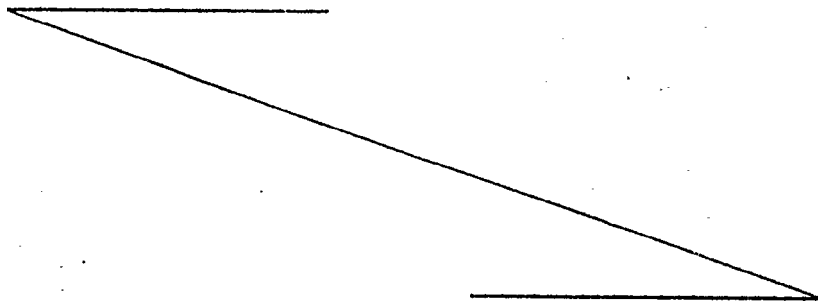
- 10 -

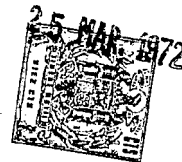
5. el espacio de 5 horas alcanza una temperatura de 172,5 °C. A continuación, se conecta el agua de refrigeración, La mezcla refrigerada se bombea a través de la prensa de filtro 6, yendo el isomerizado al tanque de retención 7 y la torta de filtración al separador bajo vacío 9. La torta de filtración seca se transfiere al calcinador 10 en donde se calcina durante 1 hora a 600°C antes de reciclarse al tanque de almacenamiento.

10. El isomerizado, tras el fraccionamiento en la columna 8 proporciona 1.014,3 kg de dipenteno, 183,15 kg de terpinoleno, 282 kg de canceño, 78,9 kg de alfa-pineno sin reaccionar y 161,1 Kg. de otros terpenos.

15. EJEMPLO 2

20. Se repite el procedimiento del ejemplo 1 en todos los detalles con la excepción de que como material de alimentación se utiliza beta-pineno. El isomerizado, tras el fraccionamiento, proporciona 947,7 kg de dipenteno, 199,3 kg de terpinoleno, 166,9 kg de alfa-pineno, 181,8 kg de canfeno y 108,0 kg de otros terpenos.



EJEMPLO 3

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 en todos sus detalles con la excepción de que como material de alimentación se utiliza sulfato de turpentina.

5.

El isomerizado, tras el fraccionamiento proporciona 930,1 kg de dipenteno, 319,5 Kg. de canfeno, 212,4 kg de terpinoleno, 147,35 kg de alfa-pineno, 13,9 kg de beta-pineno y 63,0 kg de otros terpenos.

10.

EJEMPLO 4

Para determinar la influencia de la temperatura en la cual se seca el catalizador e indirectamente del contenido en humedad sobre la velocidad de la reacción de isomerización, se realizan la siguiente serie de experimentos.

15.

Se seca el catalizador 13X hidratado a diversas temperaturas que oscilan desde la temperatura ambiente a 600°C y el catalizador seco así obtenido se evalúa con respecto a su actividad hacia alfa-pineno del siguiente modo.

20.

Se ponen en contacto 2 g de catalizador con 100 g de alfa-pineno y la mezcla resultante se calienta isotérmicamente, bajo nitrógeno, a 160°C. Se extraen periódicamente muestras de la mezcla producto que se analizan mediante cromatografía de gas-líquidos. Esencialmente, no se forma ningún pro-

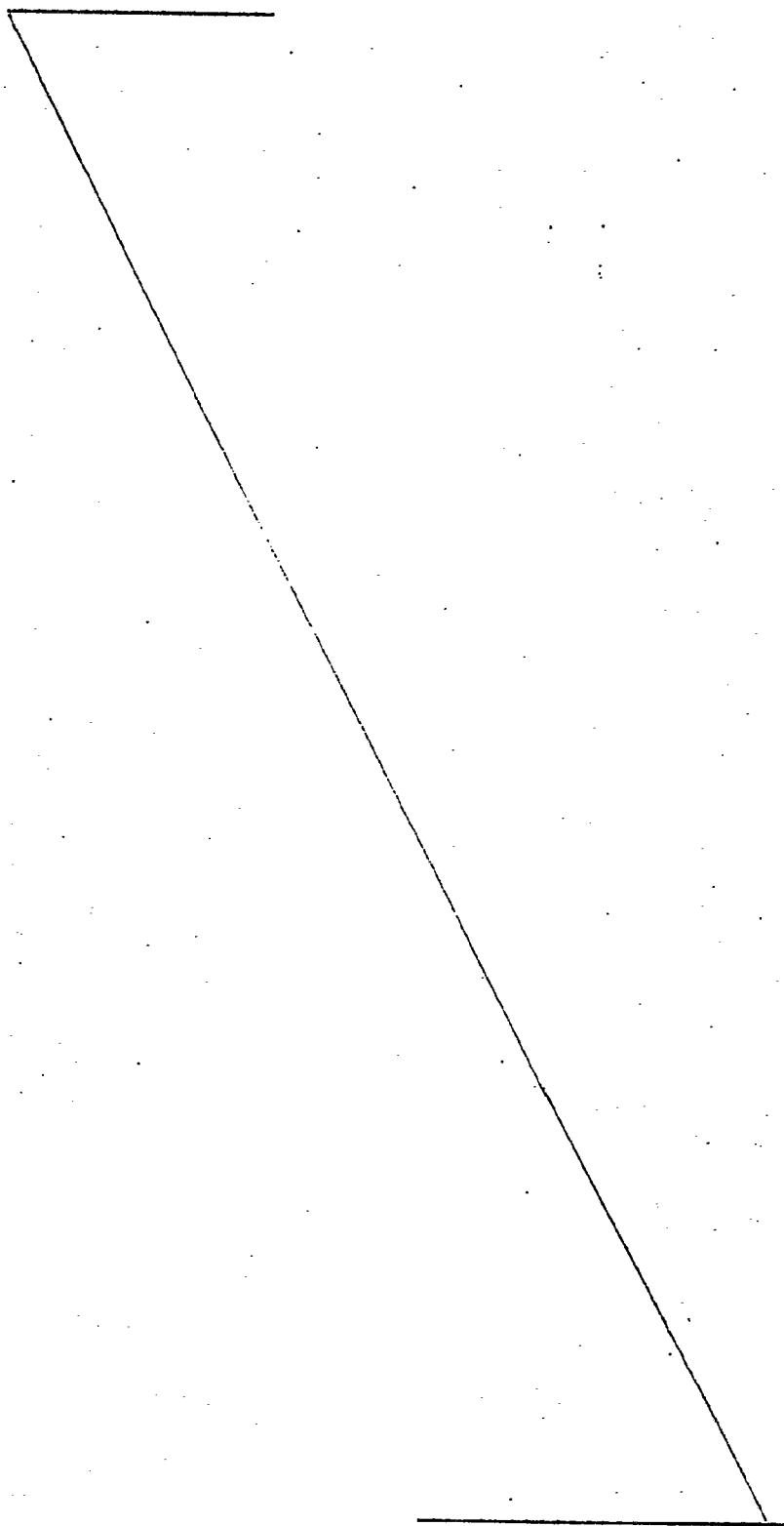
25.

401191

- 12 -



ducto polimerizado. Los resultados se muestran en la
Tabla I.



401191

- 13 -

T A B L A I
=====

Efecto de la concentración de
de α -pineno.

% de conversión de α -pineno

Fuente de ca- talizador	Conc. de catali- zador	Contenido en agua del cata- lizador	Temp. de reacción °C	Temp. de reacción (min.) para alcanzar la temperatu- ra de reacción	1 hr.	1 1/2 hr.	2 hr.
A	2%	28,0	160	120	30,0	38,7	
B	2%	10,5	160	60	41,2	52,6	
C	2%	9,4	160	30	55,9	71,2	
D	2%	5,3	160	13	75,3	87,8	
E	2%	4,3	160	12	86,6	91,8	94,8
F	2%	4,5	160	12	53,5	71,6	71,6

A = Lechada de catalizador secada con aire a temperatura ambiente

B = A (anterior) secado a 150°C

C = A (anterior) secado a 200°C

D = A (anterior) secado a 250°C

E = A (anterior) secado a 300°C

F = A (anterior) secado a 600°C

Menos del 0,5% de no volátiles encontrados en el isomerizado.

401191



25

SO sobre la reactividad
de isomerización

Rendimiento en %
de productos
de en el pineno con-
6hr. sumido a la con-
versión máxima
indicada (a).

1/2hr. 3 hr.	3 hr. 1/2hr.	4 hr.	4 1/2hr.	5 hr.	5 1/2hr.	6hr.	
45,6	49,3	51,4	51,4	68,8	73,3	73,3	
61,3	68,8	73,3	73,3	80,4	86,7	90,7	
80,4	86,7	90,7	90,7	91,6	94,2	94,2	
91,6	94,2	94,2	94,2	94,8	94,8	94,8	
94,8	94,8	94,8	94,8	94,8	94,8	94,8	

Dipenteno 67,8
Canfeno 18,4
Terpinoleno 8,9

Dipenteno 66,6
canfeno 18,2
Terpinoleno 9,4

Dipenteno 63,2
Canfeno 17,6
Terpinoleno 11,0

Dipenteno 62,2
Canfeno 18,0
Terpinoleno 11,4

Dipenteno 63,8
Canfeno 18,3
Terpinoleno 11,1

Dipenteno 64,0
Canfeno 17,5
Terpinoleno 10,8

401191

- 13 -

T A B L A I

Efecto de la concentración de del tamiz molecular 13X durante de α -pineno. O sobre isomeri% de conversión de α -pinono

Fuente de catalizador	Conc. de catalizador	Contenido en agua del catalizador	Temp. de reacción °C	Tiempo (min.) para alcanzar la temperatura de reacción	1 hr.	1 1/2 hr.	2 hr.	1/2hr.
A	2%	28,0	160	120	30,0		38,7	
B	2%	10,5	160	60	41,2		52,6	
C	2%	9,4	160	30	55,9		71,2	
D	2%	5,3	160	13	75,3		87,8	91,6
E	2%	4,3	160	12	86,6	91,8	94,8	
F	2%	4,5	160	12	53,5		71,6	

A = lechada de catalizador secada con aire a temperatura ambiente

B = A (anterior) secado a 150°C

C = A (anterior) secado a 200°C

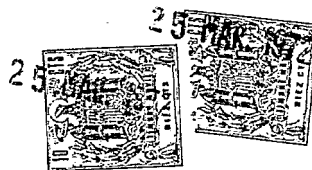
D = A (anterior) secado a 250°C

E = A (anterior) secado a 300°C

F = A (anterior) secado a 600°C

Menos del 0,5% de no volátiles encontrados en el isomerizado.

401191



O sobre la reactividad
i isomerización

1/2hr.	3 hr.	3 1/2hr.	4 hr.	4 1/2hr.	5 hr.	5 1/2hr.	6hr.	Rendimiento, en % de productos basados en el pineno con- sumido a la con- versión máxima indicada (a).
								Dipenteno 67,8 Canfeno 18,4 Terpinoleno 8,9
45,6			49,3	51,4				Dipenteno 66,6 Canfeno 18,2 Terpinoleno 9,4
	61,3		68,8		73,3		94,2	Dipenteno 63,2 Canfeno 17,6 Terpinoleno 11,0
		80,4	86,7		90,7			Dipenteno 62,2 Canfeno 18,0 Terpinoleno 11,4
91,6	94,2							Dipenteno 63,8 Canfeno 18,3 Terpinoleno 11,1
		80,8	87,4		92,7		94,8	Dipenteno 64,0 Canfeno 17,5 Terpinoleno 10,8

401191

- 14 -

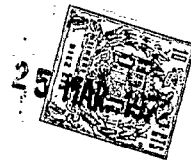


EJEMPLO 5

- Un matraz de fondo redondo de 250 ml, equipado con barra de agitación magnética, termómetro, condensador y un tubo para entrada de gases, se carga con 100 g de alfa-pineno recientemente destilado (de una pureza del 98,3 %) y 5 g de catalizador 13X de tamiz molecular en polvo del tipo empleado en el ejemplo 1. La sustancia se purga con nitrógeno y el contenido del matraz se calienta rápidamente a reflujo en 20 minutos aproximadamente. El calentamiento se continua hasta que la temperatura del calderín, alcanza los 173°C. La mezcla de reacción se enfria, se filtra para separar el catalizador y se analiza.
- El análisis da los siguientes resultados: 59,8 g de dipenteno, 18,6 g de camfeno 10,3 g de terpinoleno, 4,9 g de alfa-pineno sin reaccionar y 6,4 g de otro material. Los anteriores valores son recomputados para el completamiento de la reacción, es decir, la conversión del 100 % del alfa-pineno debería traducirse en 64 g de dipenteno y solamente 36 g de otros subproductos.

EJEMPLO 6

- Un matraz de fondo redondo de 250 ml, equipado como en el ejemplo 5, se carga con 100 g de alfa-pineno recientemente destilado (98,3 % de pureza) y 1 g de análoga de potasio de tamiz mole-



5. cular 13X el cual se suministra por Linde Division of Union Carbide. Esta mezcla se calienta bajo nitrógeno, a reflujo durante 47 horas. La temperatura del calderín se eleva de 154,5 a 170°C y la mezcla de reacción se enfria, se filtra para separar el catalizador y se analiza.

El análisis mostró 61,5 g de dipenteno, 13,5 g de canfeno, 5,6 g de terpinoleno, 14,8 g de alfa-pineno y 4,9 g de otro material.

10.

EJEMPLO 7

15. Se repitió el ejemplo 6 excepto que se emplearon 10 g de tamiz de potasio y la reacción se llevó a cabo en un recipiente a presión bajo una presión autógena durante 3 horas y media. El análisis resultó tener los siguientes resultados: 65,3 g de dipenteno, 18,1 g de canfeno, 15,3 g de terpinoleno, 9,9 g de alfa-pineno y 1,4 g de otro material.

EJEMPLO 8

20. Se añadieron 20 g de tamiz molecular del tipo 13 X a una solución de 68,9 g de LiNO_3 en 500 cc de agua destilada, se formó una lechada durante 15 minutos y se filtró a continuación. Se separó la torta del filtro y se repitió dos veces el anterior tratamiento. La torta del filtro final fué lavada con agua destilada para separar el LiNO_3 residual y se secó entonces durante 16 horas a 300°C.
- 25.

401191



- 16 -

5. Un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 350 ml, equipado con una varilla de agitación magnética, termómetro, condensador y un tubo de entrada de gas, se cargó con 100 g de alfa-pineno al 98,3 % y 1 g del análogo de litio del catalizador 13X.

10. El matraz fué inundado con nitrógeno, se inició la agitación y el contenido del matraz fué rápidamente calentado a reflujo. Después de 3 horas, la temperatura del calderín había alcanzado los 171°C. La mezcla de reacción fué entonces enfriada, filtrada para separar el catalizador y el filtrado fué analizado. El análisis mostró 47,1 % de dipenteno, 18,4 % de canfeno, 18,0 % de terpinoleno, 8,2 % de alfa-pineno y 7,6 % de otro material.

15. A partir de los ejemplos anteriores, es evidente de forma clara que mediante el empleo de pequeñas cantidades de catalizador a temperaturas relativamente elevadas, el dipenteno puede producirse en cantidades predominantes. Esto es muy inesperado y particularmente sorprendente a la vista de la técnica anterior.

ILUSTRACION DE LA TECNICA ANTERIOR

25. En especial, se agitó a 149°C durante 70 horas, una mezcla de 66 g de alfa-pineno, y 15 g de catalizador zeolítico de tamiz molecular 13X. El líquido fué entonces separado del catalizador y se analizó la porción volátil. El análisis se in-



25 MAR. 1972

dica en la Tabla II.

EJEMPLO 9

Se repitió el procedimiento de la ilustración de la técnica anterior con la excepción de que se utilizó menos catalizador. Específicamente, se mezclaron conjuntamente 1.000 g de alfa-pineno y 1 g de catalizador idéntico al tipo empleado en la ilustración de la técnica anterior y se agitó a temperaturas comprendidas entre 157 y 170°C, Transcurridas 8 horas, el líquido fué separado del catalizador y analizado. El análisis del producto se indica en la siguiente Tabla II.

T A B L A II

	<u>Análisis</u>	<u>Ilustración de la técnica anterior</u>	<u>Ejemplo</u>
15.	α -pineno sin reacción	4,0%	17,5%
	Dipenteno	1%	48,3%
	Canfeno	16,4%	15,1%
	Otros hidrocarburos terpénicos	78,6%	19,1%
	No volátiles	50%	< 1%

POOR
QUALITY

401191

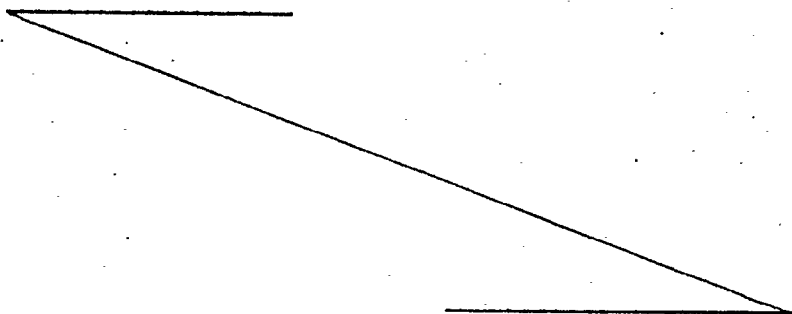


- 18 -

- La Tabla anterior demuestra claramente que mediante el empleo de cantidades muy pequeñas de catalizador en la reacción de isomerización, el dipenteno puede producirse en cantidades significativas y predominantes; mientras que el uso del catalizador en una cantidad del 20 % o más se traduce en reacciones de isomerización que proporcionan cantidades pequeñas de dipenteno y mayores cantidades de otros hidrocarburos penténicos y no volátiles.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 10

- Un matraz de fondo redondo equipado como en el ejemplo 8, se carga con 100 g de d-limoneno, una forma opticamente activa del dipenteno, (96,2 % de pureza) y 1 g de catalizador 13X de tamiz molecular activado. El sistema se inunda con nitrógeno, se inicia la agitación y la mezcla se calienta rápidamente a reflujo. Después de 7,5 horas en cuyo tiempo la temperatura del calderín a reflujo se eleva desde 172 a 180°C, la mezcla de reacción se enfría, se filtra y se analiza. Los resultados se muestran en la Tabla III.
- 15.
- 20.





T A B L A I I I

<u>Producto</u>	<u>% absoluto encontrado</u>
(1) dipenteno	36,0%
(2) terpinoleno	32,0%
5. (3) otros hidrocarburos terpénicos	32,0%
(4) no volátiles	<0,5

El catalizador empleado en los ejemplos anteriores se prepara de acuerdo con el siguiente ejemplo.

10.

EJEMPLO 11

15.

Se forma una lechada con 10 g de catalizador 13X de tamiz molecular en polvo, calcinado, (Unión Carbide Corporation) durante 10 minutos aproximadamente en 100 ml de agua destilada. El catalizador de tamiz molecular se recupera en un embudo Buchner y se seca entonces a 335°C durante 17 horas. Se preparan también muestras del catalizador repitiendo la etapa de extracción 3 y 6 veces antes del secado a 325°C. Se prepara un catalizador de control humectando el tamiz molecular calcinado antes del secado.

20.

25.

El comportamiento de las 4 muestras catalíticas es evaluado en isomerizaciones discontinuas de alfa-pineno. Se cargan 200 g de alfa-pineno y 2 g de catalizador en un matraz de 3 cuellos

401191

- 20 -



- de 500 ml dotado de un tubo de entrada de gas, termómetro y condensador de reflujo. Esto asciende a un catalizador al 1 % en peso de alfa-pineno. El matraz se inunda con nitrógeno y se calienta el alfa-pineno a reflujo. Se separan partes alicuotas durante la reacción para el análisis de cromatografía de gases. Los resultados se indican en la Tabla IV.
- 5.

T A B L A I V

Figura	Número de extracciones	Tiempo de reacción	Rendimiento máximo en dipenteno
10. 3	ninguna	4,0 hrs.	65% - 6,0 hrs.
4	1	1,8 hrs.	65% - 2,5 hrs.
5	3	1,1 hrs.	65% - 1,5 hrs.
6	6	0,6 hrs.	59% - 0,7 hrs.

¹ Tiempo de reacción para un 10% de α -pineno en el isomerizado.

**POOR
QUALITY**



Empleando la temperatura óptima de secado para el catalizador, como se muestra en el ejemplo 4, de 300°C, el catalizador se extrae en un número variable de veces antes de su secado.

5. El efecto de las múltiples extracciones se muestra en la Tabla III y en las figuras 3 a 6. Las figuras 3 a 6 corresponden al número de extracciones como se muestra en la Tabla.

10. Podrá observarse que las extracciones múltiples del catalizador incrementan grandemente la velocidad de conversión con solo una disminución negligible en el rendimiento de dipenteno.

NOTA

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la forma 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE TERPINOLENO Y DIPENTENO, caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento para la producción de terpinoleno y dipenteno, caracterizado por que comprende isomerizar un material de alimentación que contiene un terpeno, en presencia de un catalizador de tamiz molecular zeolítico del tipo 13X que

401191



- 22 -

contiene un catión de metal alcalino seleccionado del grupo consistente en sodio, potasio y litio.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 120 a 200°C aproximadamente.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de alimentación que contiene el terpeno es predominantemente dipenteno.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de alimentación que contiene el terpeno es predominantemente alfa-pineno o turpentina.
20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque para la producción de terpinoleno, el terpeno se elige del grupo consistente en alfa-pineno, beta-pineno turpentina y dipenteno, efectuándose la reacción a una temperatura de 120 a 200°C aproximadamente en presencia de 0,1 a 10 %, aproximadamente, basado en el peso del terpeno de un catalizador zeolítico de tamiz molecular del tipo 13X que contiene un catión de metal alcalino elegido entre sodio, potasio y litio.
25. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 4, caracterizado porque para la producción de dipenteno, el material de partida se elige entre alfa-pineno, y beta-pineno y la reacción se efectúa a una temperatura de 150 a 175°C aproxima-
30. *mte*



madamente en presencia de 0,1 a 5 % aproximadamente, basado en el peso del material de partida, de un catalizador zeolítico de tamiz molecular del tipo 13X que contiene cationes sodio.

5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador de tipo 13X se prepara mediante la activación de dicho catalizador por una extracción con agua que comprende mezclar y lavar el catalizador de 1 a 10 veces aproximadamente con 1 a 15 veces aproximadamente el volumen de agua, basado en el volumen del catalizador que se ha de activar y mediante secado a una temperatura de 150 a 600°C aproximadamente hasta que el contenido en humedad del catalizador qactivado es del 2 al 6 % aproximadamente.
- 10.
- 15.

- 8.- Procedimiento para la producción de terpinoleno y dipenteno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.
- 20.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAR. 1972

ARIZONA CHEMICAL COMPANY
S. GOMEZ ACEBO Y MODOV
c. Francisco F. Hernández Ruiz

me

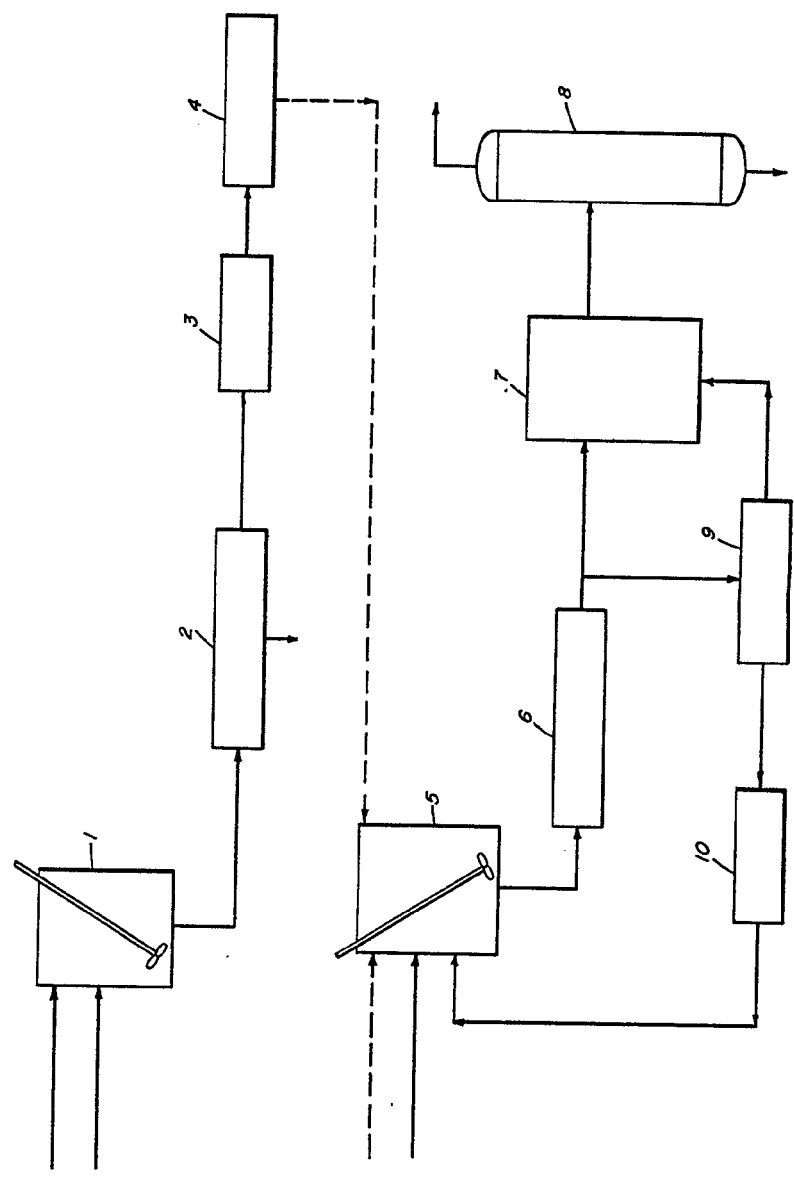
403781

146.24

403781

MAR. 1972
MAR. 1972

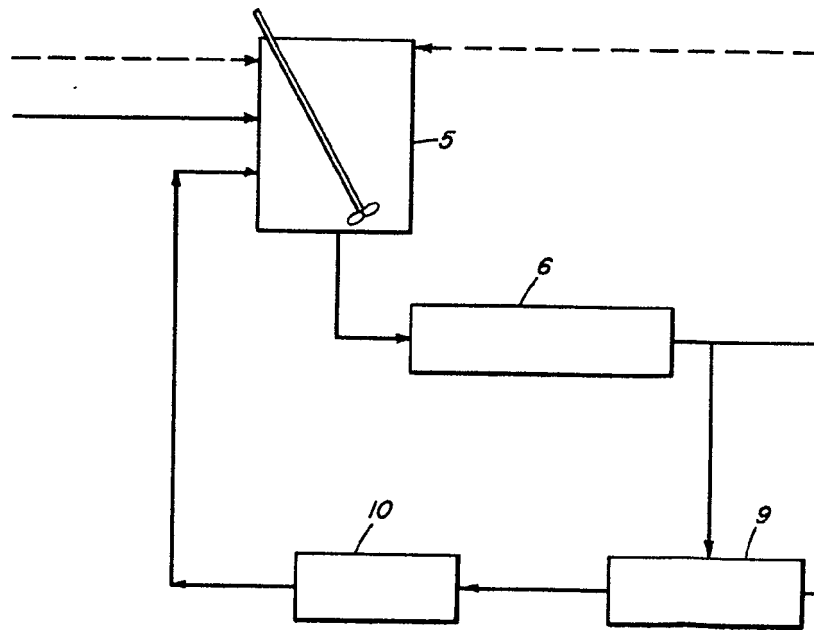
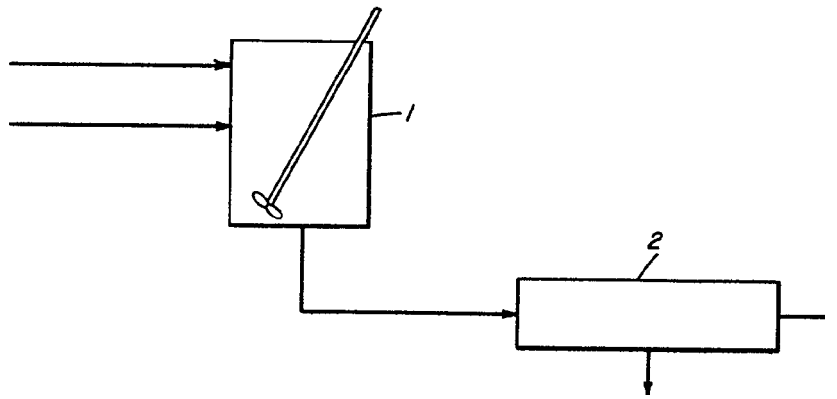
ESCALA VARIABLE



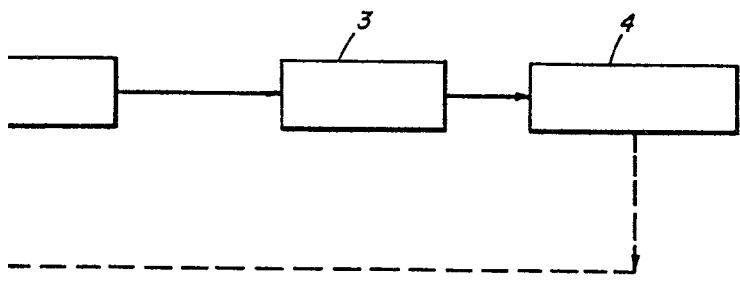
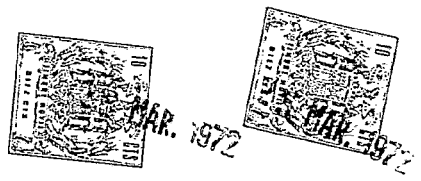
15 MAR. 1972

HEALL

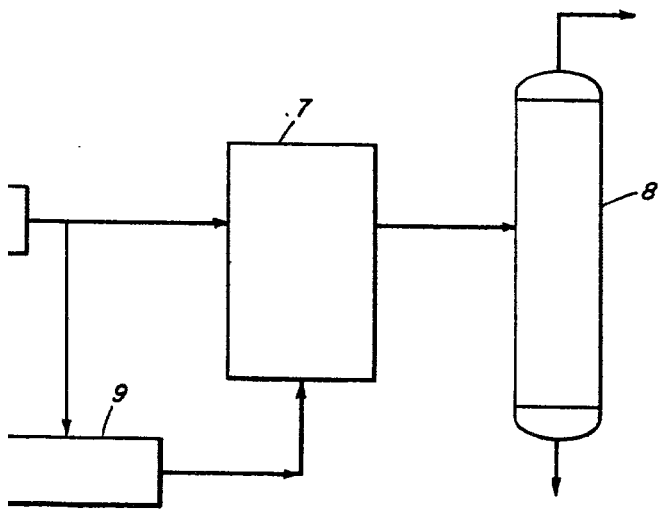
SOMERZ AGUILO Y MORA
 Calle Elmerita E. No. 1000
 San José, Costa Rica



04-09



FSCALA
VARIABLE



5 MAR. 1972

~~SECRET~~

FORM 2 ALL INFORMATION CONTAINED HEREIN IS UNCLASSIFIED EXCEPT WHERE SHOWN OTHERWISE