



401351

PATENTE DE INVENCION

SGO 324.

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

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DICICLOPENTADIENO A PARTIR DE FRACCIONES QUE CONTIENEN CICLOPENTADIENO EN PRESENCIA DE CANTIDADES IMPORTANTES DE OTROS HIDROCARBUROS DIENICOS.

Solicitante SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES., entidad francesa, residente en Tour Aurore, PARIS-DEFENSE, Hauts-de-Seine, Francia.

Int. Cl.²: <u>C 07 C</u>

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de diciclopentadieno de elevada pureza a partir de mezclas técnicas que contienen ciclopentadieno y otros hidrocarburos diénicos en cantidades importantes.

5.

29 MAR 1972



Se sabe ya obtener monómeros relativamente puros de ciclodienos como el ciclopentadieno, el metil- ó el etil-
-ciclopentadieno, por dimerización de éstos monómeros presentes en medios que contienen impurezas, operación seguida de la destilación de los dímeros y a continuación su monomerización. Tal dimerización está descrita por ejemplo en la patente francesa nº 1.181.390.

Así, según el procedimiento que constituye el objeto de la patente anteriormente mencionada, la dimerización se efectúa sobre un monómero relativamente concentrado, en varios estadios, a la presión atmosférica y a una temperatura de reacción comprendida entre 50 y 100°C en el primer estadio y entre 100 y 140°C en los estadios siguientes.

Tal operación es relativamente fácil de efectuar ya que se sabe que los monómeros de ciclodieno cuando éstos son los constituyentes principales y esenciales del medio, se dimerizan ya espontáneamente desprendiendo calor.

Sin embargo cuando se busca dimerizar el ciclopentadieno a partir de mezclas técnicas que contienen otros hidrocarburos diénicos, como el isopreno o el piperileno, en cantidad importante y del mismo orden que la del ciclopentadieno, la dimerización no se efectúa a un grado suficientemente elevado, incluso a la temperatura de ebullición, para que tal procedimiento sea industrialmente interesante (ver la patente de los Estados Unidos de América nº 2.211.038).

Sorprendentemente, ésta misma patente de los Estados Unidos de América nº 2.211.038 muestra que se puede aumentar éste grado aumentando la temperatura trabajando, por

401351

29 MAR. 1972



- 3 -

- ejemplo, bajo presión. Sin embargo el tiempo para obtener un grado de conversión interesante es aún largo porque es del orden de 24 horas para una temperatura del orden de 100°C. Se ha encontrado entonces, que operando a temperaturas elevadas, se obtiene una elevada proporción de codímeros del ciclopentadieno y de los restantes hidrocarburos diénicos. En efecto, como se ha comprobado V.P. BULYCHEV, K.P. LAVROSKII y A.N. RUMYANTSEV en el artículo aparecido en NEFTEKHIMIYA, 6, nº 5, 1966, páginas 690 y 693, la dimerización selectiva de ciclopentadieno y del metilciclopentadieno en presencia de isopreno y de piperileno se produce muy lentamente a una temperatura inferior a 40°C pero cuando se aumenta la temperatura, los codímeros correspondientes aparecen como impurezas en el producto intermedio. El grado de codimerización comienza a ser apreciable a 130°C y un nuevo aumento de la temperatura conduce a un aumento notable de los codímeros en los productos de la dimerización. Esto disminuye el rendimiento en ciclopentadieno durante una monomerización ulterior y sobre todo no permite obtener un monómero suficientemente puro como para poder ser utilizado directamente para numerosos usos sin purificaciones largas y costosas.
- Se ha mostrado por tanto, como solución de compromiso, que la selectividad de la reacción de dimerización era mejor para temperaturas relativamente bajas, del orden de 80°C por ejemplo; pero entonces las duraciones se hacen prohibitivas sobre el plano industrial. Se ha preconizado entonces efectuar ésta dimerización hacia 120°C durante una hora por ejemplo sin por ésto evitar la formación de una elevada proporción de codímeros.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- Por otra parte, un procedimiento en varios estadios, a la presión atmosférica, como constituía el objeto de la patente francesa nº 1.181.390, no podría efectuarse con una mezcla de ciclopentadieno y otros hidrocarburos diénicos debido a que, en el primer estadio, sería imposible trabajando a la temperatura de reflujo como se ha preconizado en la citada patente evitar, por una parte, duraciones prohibitivas antes de alcanzar un grado interesante de conversión en ciclopentadieno y de poder, por otra parte elevar suficientemente la temperatura de la mezcla para que los estadios ulteriores tuviesen sentido. En efecto, dicha elevación de temperatura no tendría por objeto más que actuar sobre la reacción de dimerización del ciclopentadieno y la pequeña proporción de ciclopentadieno obtenido en el transcurso de un primer estadio dicitopentadieno cuyo punto de ebullición (del orden de 170°C) es netamente superior al de los dienos monómeros de la mezcla de partida (del orden de 40 a 50°C), no bastaría para permitir la elevación de ésta temperatura dada la elevada proporción, en la mezcla, de otros compuestos que no son absolutamente dimerizables como el pentano o el penteno o de compuestos que no se dimerizan de forma sensible a las temperaturas de ebullición de la citada mezcla, como el isopreno o el piperileno.
5. Sin embargo la solicitante ha encontrado de forma sorprendente que si se efectuaba en primer lugar una dimerización a temperaturas del orden de 100°C o menos, según las enseñanzas de la patente de los Estados Unidos de América nº 2.211.038, pero durante una duración juzgada totalmente insuficiente a esa temperatura para obtener un gra-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

401351



- 5 -

- do de conversión razonable, y que si se proseguía la reacción durante una duración todavía inferior a la del primer estadio pero a temperaturas superiores que eran, como se ha señalado anteriormente, conocidas para dar lugar a una elevada proporción de codímeros, se obtenía no solamente un grado elevado de conversión en dicitlopentadieno, sino igualmente una muy neta disminución de la proporción final de codímeros en la mezcla tratada resultante, y ésto en un lapso de tiempo sorprendentemente corto.
- 5.
10. Se deduce como consecuencia que la invención cubre un procedimiento de obtención de dicitlopentadieno a partir de mezclas técnicas que contienen ciclopentadieno y otros hidrocarburos diénicos en cantidades importantes, procedimiento esencialmente caracterizado porque se efectúa la dimerización por estadios, en fase totalmente líquida, por tanto bajo presión efectuándose el primero de éstos estadios a una temperatura inferior a 100°C y, al menos uno de los estadios siguientes se efectúa a una temperatura superior a 100°C.
- 15.
20. Según una variante preferida, el procedimiento se efectúa en tres estadios en temperaturas crecientes de un estadio a otro, siendo igual o inferior la duración del primer estadio a una hora y la duración de los estadios ulteriores inferior a la del primer estadio.
25. La invención será mejor comprendida por medio de los ejemplos siguientes:
- Ejemplo 1
- Este ejemplo describe un procedimiento en dos estadios sobre una mezcla sintética.
30. Una mezcla de ciclopentadieno (30 %), de isopreno



- (20 %), de ciclopentano (50 %) pasa en primer lugar a un primer reactor R-1 (temperatura T-1, tiempo de residencia t-1), y a continuación eventualmente a un segundo reactor R-2 (T-2, t-2) operando a continuación del primero. Los dos reactores operan en fase líquida (bajo una presión de 15 kg) y en continuo.

Tras reacción el efluente se despentaniza y se obtiene dicitopentadieno técnico de calidad variable.

10. Si se opera únicamente a 140°C, durante 26 minutos, en una etapa, se forman 12 partes de codímero por cada 100 partes de dicitopentadieno y se tiene un grado de conversión del 86 % para el ciclopentadieno.

15. Por el contrario, operando según el ejemplo, en primer lugar a 100°C durante 30 minutos en el primer reactor, y a continuación a 140°C durante 30 minutos en el segundo reactor, no se forman más que 8 partes de codímero por cada 100 partes de dicitopentadieno para un grado de conversión (90 %, próximo al de el estadio químico).

20.

Ejemplo 2

Aplicación a una fracción C₅ de pirolisis.

25. Se dimeriza la fracción de hidrocarburo en C₅, cuyo análisis está dado en la tabla siguiente, a través de tres reactores en serie R₁, R₂ y R₃, que trabajan en fase líquida (bajo una presión de 15 kg) en ausencia de fase gaseosa.

401351

- 7 -

T a b l aANALISIS DE LA FRACCION C₅ A DIMERIZAR

	Hidrocarburos en C ₄	1,0 %
	Hidrocarburos en C ₅	96,0 %
5.	Hidrocarburos en C ₆	3,0 %
	1. Pentadieno-1,4	2,0 %
	2. Metil-2-butano	11,3 %
	3. Penteno-1	3,1 %
	4. Metil-2-buteno-1	5,2 %
10.	5. Isopreno	15,6 %
	6. n-pentano + penteno-2-trans	19,7 %
	7. Penteno-2-cis	1,3 %
	8. Pentadieno-1,3-trans + metil-2-buteno-2	7,5 %
15.	9. Ciclopentadieno	23,0 %
	10. Pentadieno-1,3-cis	3,4 %
	11. Ciclopenteno	2,3 %

Tras dimerización, se separa la fracción C₅ y los restantes productos ligeros (C₆) de los productos más pesados formados, y se determina por análisis cromatográfico la pureza de dicitopentadieno técnico así obtenido.

a) Si se dimeriza en una sola etapa de temperatura (120°C y 60 minutos de tiempo de residencia), se forman aproximadamente 55 partes de codimero por cada 100 partes de ciclopentadieno para un grado de conversión



próximo al 80 %.

- b) Si por el contrario se dimerizan en tres etapas de temperatura (80°C y 60 minutos, a continuación en serie 100°C y 30 minutos y a continuación siempre en serie 120°C y 30 minutos), no se forman más que 8 partes de codímero por cada 100 partes de ciclopentadieno para un grado de conversión con relación al ciclopentadieno próximo al mencionado bajo a).

Ejemplo 3

10. Este ejemplo describe una realización preferida según la invención.

La monomerización de una esencia de pirólisis rica en hidrocarburo C_5 , seguida de una destilación, da 610 kg de fracción C_5 a partir de 1.000 kg de esencia.

15. Esta monomerización puede efectuarse según la técnica clásica que opera en fase vapor hacia 400°C.

Dicha fracción C_5 contiene 177 kg de pentadieno junto a 103 kg de isopreno (60 kg de piperileno).

20. La dimerización se efectúa en tres reactores en serie, que trabajan en fase líquida, en las condiciones siguientes (ausencia de fase vapor):

80°C y tiempo de residencia de 36 minutos para el primero

25. 110°C y tiempo de residencia de 18 minutos para el segundo

130°C y tiempo de residencia de 18 minutos para el tercero.

30. La despentanización del producto que sale del reactor da 435 kg de fracción C_5 que contienen aproximadamente 32 kg de ciclopentadieno por cada 100 kg de iso-

401351



- 9 -

preno, mientras que los 176 kg de la fracción dicitolopentadieno bruto dan, tras descalcado de los restantes productos ligeros y eliminación de las colas, aproximadamente 148 kg de dicitolopentadieno y 92,9 % de pureza.

5. Una destilación bajo vacío en una columna de 30 platos teóricos, con un reflujo de $1/5$ da el dicitolopentadieno comercial de pureza superior a 96 %.

NOTA

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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
15. solicitud de patente presentada en Francia con el nº 71.11791 de 2 de abril de 1.971, acogéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DICICLOPENTADIENO A PARTIR DE FRACCIONES QUE CONTIENEN CICLOPENTADIENO EN PRESENCIA DE CANTIDADES IMPORTANTES DE OTROS HIDROCARBUROS DIENICOS, caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento para la obtención de dicitolopentadieno a partir de fracciones que contienen ciclopentadieno en presencia de cantidades importantes de otros hidrocarburos diénicos, caracterizado porque se efectúa la reacción en fase totalmente líquida, bajo presión, y



en varios estadios de calentamiento, efectuándose el primer estadio a una temperatura inferior a 100° y al menos otro estadio a una temperatura superior a 100°C.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las mezclas contienen hidrocarburos diénicos en cantidades del mismo orden que la del ciclo-pentadieno.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se efectúa la reacción de dime-rización en tres estadios de calentamiento.

15. 4.- Procedimiento según cualquiera de las rei-vindicaciones anteriores, caracterizado porque la dura-ción del primer estadio no sobrepasa una hora y porque la duración de los estadios ulteriores es inferior a la del primer estadio.

5.- Aplicación del procedimiento según cual-quiera de las reivindicaciones 1 a 4 a la obtención de un dicitlopentadieno de pureza superior al 90 %.

20. 6.- Procedimiento para la obtención de dicitlo-pentadieno a partir de fracciones que contienen ciclo-pentadieno en presencia de cantidades importantes de otros hidrocarburos diénicos, tal y como queda sustancial-mente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a má-quina por una sola cara.

29 MAR. 1972

Madrid,

SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY
D. p. Firmado: F. Hernández Ruiz