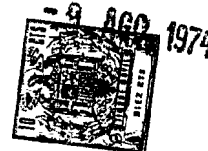


429120



PATENTE DE INVENCION

SCC 329.

COFC

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE ISOMERIZACION Y DE SEPARACION DE
LAS ORTO-, META- Y PARA-CIMENOS.-

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

La presente invención se refiere a un procedimiento de isomerización y de separación de los címenos (orto, meta y para) a partir de mezclas que les contienen.

5. Los címenos son en particular utilizados para



- la obtención de los cresoles por peroxidación de estos hidrocarburos y después descomposición heterolítica de los peróxidos obtenidos. Los címenos son por su parte generalmente obtenidos por reacción Friedel-Crafts del propileno
5. (o de cortes hidrocarbonados que les contienen) sobre el tolueno (o de cortes hidrocarbonados que les contienen). Esta reacción procura una mezcla que contiene generalmente, además de otros hidrocarburos eventuales que provienen de los reactivos de partida, los tres isómeros del cimeno en la
10. proporción de 2 a 4% del isómero orto, 60 a 64% del isómero meta y de 32 a 36% del isómero para. Al ser compleja y costosa la separación por cristalización de los meta- y para- cresoles (que provienen de dicha mezcla), se ha tratado de separar primero los címenos correspondientes; pero la proximidad de
15. los puntos de ebullición y la formación de azeotropos hacen esta separación extremadamente difícil, al menos en el caso de las proporciones de los isómeros meta y para indicados más arriba, proporciones que corresponden al equilibrio termodinámico.
20. Ahora bien, la Entidad solicitante ha puesto a punto un procedimiento de isomerización y de separación de los címenos, procedimiento que implica la formación de un complejo por medio de la mezcla HF-BF₃.
25. Es conocido que los hidrocarburos aromáticos (como el xileno) forman un complejo con el ácido fluorhídrico y el trifluoruro de boro: cuando se inyecta BF₃ en una mezcla agitada de HF y de hidrocarburos a baja temperatura, el BF₃ es absorbido. Después de la decantación del medio reaccional, se obtiene dos fases:
30. - una fase superior (denominada refinado) que contie-

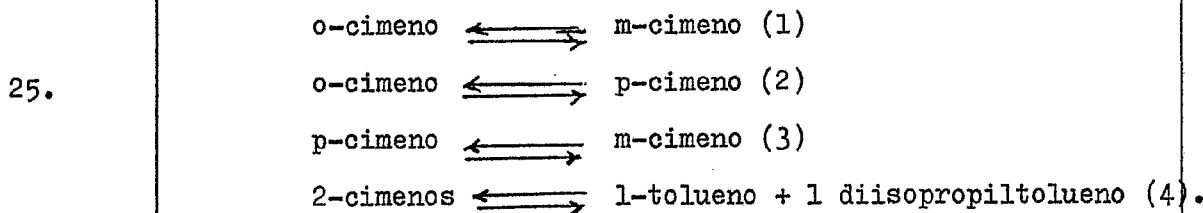


ne los hidrocarburos saturados y los hidrocarburos aromáticos que presentan la menor basicidad;

- 5. - la fase inferior constituida por el complejo en solución en HF y que contiene el o los hidrocarburos aromáticos que presentan la mayor basicidad.

- 10. Asi pués, es por tanto posible extraer, de una mezcla de hidrocarburos aromáticos, el hidrocarburo más básico y extraer, de una mezcla de isómeros aromáticos, el isómero meta que es más básico (en particular el m-xileno en el caso, por ejemplo, de una mezcla de isómeros del xileno). Del complejo resultante que constituye la fase inferior, se puede aislar el isómero meta puro por descomposición térmica del complejo. Los orto- y para- xilenos son enseguida separados por medios conocidos tales como la destilación.

- 15. Ahora bién, cuando se desea aplicar este procedimiento a los cimenos, se tropieza con dificultades (no se está sensiblemente en el caso de los xilenos) que provienen del hecho de que las reacciones de isomerización y de transalquilación (según el esquema siguiente) se producen en presencia de la mezcla HF-BF₃ a la temperatura ambiente e incluso a temperaturas inferiores a 0°C, hacia -15, -20°C, hasta alcanzar las proporciones en el equilibrio termodinámico indicado más arriba:



- 30. Asi pués, cuando se forma, según la técnica conocida, un complejo preferente con el meta-cimeno, el refinado que sobrenada tiene tendencia a isomerizarse para restituir



5. una mezcla correspondiente al equilibrio termodinámico, lo que hace el aislamiento del para-cimeno puro imposible. Por lo demás, la descomposición térmica del complejo meta-cimeno HF-BF₃ está igualmente acompañada de isomerización y de transalquilación que hacen la obtención directa del meta-cimeno puro imposible.

10. Ahora bien, la Entidad solicitante ha encontrado un procedimiento que permite, a voluntad, a partir de una mezcla de isómeros del cimeno, ya sea aislar estos últimos en la proporción correspondiente al equilibrio termodinámico donde se encuentran en esta mezcla, o bien enriquecer esta última en uno u otro de estos isómeros para así extraerle y aislarle a continuación paliando los inconvenientes evocados más arriba.

15. Para lograr ésto, la Entidad solicitante ha recurrido conjuntamente a dos medios, a saber:

- a) la temperatura a la que se efectúa la reacción de formación de complejo con HF-BF₃ de modo a favorecer o por el contrario inhibir las reacciones de isomerización; y
20. b) la utilización de tolueno, de modo a inhibir la reacción de transalquilación y a desplazar el equilibrio de la reacción (4) anterior de la derecha hacia la izquierda.

25. En lo que concierne a la temperatura, la Entidad solicitante ha encontrado en efecto que operando a temperaturas tal cuales están situadas en la gama ventajosa definida por $-40^{\circ}\text{C} < t < -5^{\circ}\text{C}$, se favorecía la obtención del meta-cimeno y que operando a temperaturas inferiores a -45°C y preferentemente inferiores a -50°C , se favorecía la obtención del para-cimeno. Así pues, contra más se descienda la temperatura,

30. más fuertemente disminuye la isomerización de los orto- y para-



cimenos en meta-cimeno.

Además, la operación conducida en presencia de tolueno se traduce por la inhibición de la reacción de transalquilación (4).

5. De ello se deduce que actuando simultáneamente sobre estos dos factores, se puede dirigir y orientar a voluntad la isomerización de los cimenos y, por tanto, obtener el isómero deseado después de su extracción del medio.

10. El procedimiento según la invención se caracteriza por lo tanto porque se forma en la mezcla que contiene unos cimenos un complejo por medio de HF y BF_3 a baja temperatura y en presencia de tolueno, porque se regula los grados de isomerización actuando sobre la temperatura y porque se orienta la transalquilación por medio del tolueno, porque se separa la fase superior (refinado) que contiene los orto- y para- cimenos y la fase inferior constituida por el complejo de meta-cimeno en solución en HF y porque se aísla los constituyentes de cada una de estas fases.

15. En lo que concierne al aislamiento de los o- y p-cimenos, presentes en el refinado, este aislamiento puede hacerse por destilación.

20. Por el contrario, en lo que concierne al aislamiento del meta-cimeno presente en el complejo de la fase inferior, una descomposición térmica (como en el caso de la separación del meta-xileno de su complejo con HF y BF_3) no sería rentable ya que, al conducir a la isomerización parcial del m-cimeno en o- y p-cimenos, se traduciría por una pérdida sensible en m-cimeno.

25. Para obviar este inconveniente, la invención prevé, para la recuperación del m-cimeno de su complejo con HF y BF_3 ,

30.



el desplazamiento del m-cimeno por un compuesto más básico, preferentemente el diisopropil-tolueno. Para lograr esto, se pone en contacto el complejo a baja temperatura con dicho compuesto más básico y se obtiene, después de la decantación, dos fases:

5.

- una fase "refinado" que contiene el m-cimeno y
- una fase "complejo" que contiene dicho compuesto básico (diisopropiltolueno).

10.

Esta nueva fase "complejo" puede entonces ser ventajosamente descompuesta térmicamente, en presencia de tolueno, lo que, en el caso del diisopropiltolueno, favorece la transalquilación del diisopropiltolueno en cimenos (reacción 4 anterior) que se puede enviar de nuevo al ciclo de tratamiento.

Según otras características:

15.

- la cantidad del HF a la que se ha recurrido para la formación del complejo está comprendida entre 4 y 50 moléculas para una molécula de cimeno (cimenos totales);

20.

- la cantidad de BF_3 que se utiliza para la formación del complejo es de 0,5 a 1 mol/mol de metacimeno inicial en el caso en que se desee obtener parcialmente meta-cimeno y de 1,5 a 3 moles/mol de metacimeno inicial en el caso en que se desee obtener principalmente para-cimeno.

25.

Se observará que cuando la mezcla contiene más de 90% de para-cimeno, la separación meta-para por destilación resulta posible (pasando el meta en cabeza) y puede conducir a para-cimeno al 99%.

30.

La invención permite separar los isómeros del cimeno y se observará que estos son utilizados para la obtención de los cresoles; el orto-cimeno da ya sea ortocresol fácil de separar o bien productos de descomposición igualmente separables.



Otras características y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto más claramente con el transcurso de la descripción que sigue:

5. 1) Extracción y aislamiento del m-cimeno de una mezcla que contiene los tres isómeros o-, m- y p-

Se pone la mezcla bajo agitación en contacto de HF y NF_3 en la proporción de 17 moles de HF y 1 mol de BF_3 para un 1 mol de m-cimeno en presencia de tolueno, a una temperatura inferior a -50°C .

10. De ello resulta:

a) que a esta temperatura, las reacciones de isomerización son fuertemente disminuidas;

15. b) que la presencia de tolueno desplaza el equilibrio
2 cimenos \rightleftharpoons tolueno + diIPT de la derecha hacia la izquierda (diisopropiltolueno).

Igualmente se puede operar en presencia de un hidrocarburo saturado, lo que puede favorecer la selectividad.

20. Se obtiene así después de la separación de las fases, un refinado que contiene del orden del 95% de para-cimeno (llevado a la suma meta + para), refinado que se puede fácilmente destilar para así separar y recoger los constituyentes.

25. El complejo a base de meta-cimeno que se obtiene es puesto en contacto, a baja temperatura (que no sobrepasa de -40°C) con diIPT que son más básicos que el meta-cimeno. Se obtiene como ya se ha indicado más arriba:

- la fase "refinado" que contiene el meta-cimeno;
- la fase "complejo" que contiene los diIPT.

30. Se destila la fase refinada para recuperar así el m-cimeno a una pureza de 99%.



En cuanto al "nuevo" complejo formado, se le puede descomponer térmicamente en presencia de tolueno, lo que favorece la transalquilación de los diIPT en cimenos que se envía de nuevo al ciclo de tratamiento.

5. La pureza del 99% resultante de las condiciones indicadas anteriormente permite una utilización directa del m-cimeno obtenido con vistas, por ejemplo, a la peroxidación, sin destilación ni fraccionamiento suplementarios.

10. Se sabe desplazar el m-cimeno por descomposición del complejo, operando por ejemplo según el procedimiento descrito en la patente USA nº 2.741.647, pero la descomposición del complejo realizada según este procedimiento, a una temperatura comprendida entre -5°C y $+5^{\circ}\text{C}$, no conduce más que a una pureza del 86% aproximadamente del m-cimeno, siendo entonces este último difícilmente separable sino inseparable, de sus isómeros por destilación y por ende difícilmente utilizable directamente.

15. A continuación se dá un cuadro comparativo de resultados de descomposición del complejo, efectuada respectivamente a -43°C y a -5°C .

	<u>Ensayo a -43°C</u>	<u>Ensayo a -5°C</u>
Análisis del complejo que contiene meta-cimeno		
25. Tolueno	35,10	39,43
m-cimeno	63,05	57,27
p-cimeno	0,37	0,07
o-cimeno	0,02	trazas
diIPT	0,27	2,07
m-cimeno/cimenos totales	99,4	99,8



	<u>Ensayo a -43°</u>	<u>Ensayo a -5°C</u>	
Análisis del complejo que contiene meta-cimeno			
5.	Moles de diIPT ajustado por mol de m-cimeno	2,2	2,2
	Duración del ensayo	1 hora	1 hora

Análisis del refinado después del tratamiento			
10.	Tolueno	16,26	17,06
	m-cimeno	41,82	40,39
	p-cimeno	0,34	5,71
	o-cimeno	0,04	0,67
	diIPT	25,15	34,32
	m-cimeno/cimeno totales	99,1	86,3

15. 2) Isomerización en m-cimeno o enriquecimiento de una mezcla de cimeno en m-cimeno

20. Se opera siempre en presencia de tolueno para evitar la transalquilación (reacción 4) pero se opera esta vez a una temperatura más elevada que en el caso anterior (entre -5 y -20°C por ejemplo) para favorecer la isomerización de los orto- y para-cimeno del refinado en m-cimeno. El complejo a base de m-cimeno es tratado como anteriormente (desplazamiento por los diIPT a -50°C, y después descomposición térmica) para recuperar el m-cimeno. El refinado es reciclado y hecho complejo de nuevo.

25.

3) Isomerización en o- y p-cimeno o enriquecimiento de una mezcla de cimeno en o- y p-cimeno

30. Se opera en presencia de tolueno y a baja temperatura (-60°C) para evitar la transalquilación y la isomerización, siendo la cantidad de BF₃ de 3 moles y la de HF de 20 moles



por mol de m-cimeno en la mezcla.

5. El complejo a base de m-cimeno es descompuesto térmicamente (para provocar una isomerización parcial) y en presencia de tolueno (para evitar la transalquilación). La fase hidrocarburo residual (mezcla de tolueno y de los tres isómeros de cimeno) es reciclada.

El refinado no contiene ya más que los isómeros o- y p- que se puede separar del refinado por destilación.

10. Las figuras 1 a 3 anexas ilustran bajo forma de esquemas y a título explicativo, en modo alguno limitativo, una forma de puesta en práctica ventajosa del procedimiento de la invención aplicada al producto procedente directamente de la unidad de fabricación de los cimenos.

15. Esta etapa de separación puede así ser integrada a la etapa de fabricación de los cimenos. Los alquilatos de la primera etapa contienen, por ejemplo, esencialmente una fracción en C₇ (tolueno + no aromáticos) enriquecida de no aromáticos con respecto al corte en C₇ de alimentación, de los cimenos, de los diisopropiltoluenos (diIPT) y de los productos pesados.

20. Estos alquilatos que provienen por tanto del alquilador 1 (alimentado de cortes C₇ y C₃) son neutralizados en 2 y después enviados a la columna 3, de la que se trasiega, en cabeza 4, el corte C₇ y los cimenos, y en la base 5, los diIPT y los productos pesados que son enviados para la separación

25. en la columna 18 de donde se retira, en cabeza, por 19, los diIPT y en la base, por 20, los productos pesados.

A. Separación de los isómeros (figura 1)

30. La fracción de cabeza que contiene los cimenos es tratada en el reactor 6 por HF y BF₃ (admitido en 7), a una temperatura inferior a -60°C. El tolueno presente en la frac-



ción sometida al tratamiento impide la reacción de transalquilación, mientras que los no aromáticos aumentan la selectividad.

5. La mezcla del refinado y del complejo es trasegada del reactor 6, por el conducto 8 y después decantada en 9.

10. - El refinado (R_1) que contiene los no aromáticos, tolueno y los isómeros o- y p-cimeno, es neutralizado en 10 y después destilado en la columna 11. De esta columna se trasega en cabeza (por el conducto 12) una fracción enriquecida de no aromáticos, lateralmente (por el conducto 13) un corte en C_7 (que se recicla en parte, por el conducto 14 a la alquilación) y, en la base (por el conducto 15) los isómeros o- y p-cimeno. Debe hacerse notar que la purga de los no aromáticos necesaria antes del reciclado, para mantener una concentración en tolueno constante a la entrada del alquilador 1, se realiza a nivel de la separación.

15. - el complejo E_1 a base de m-cimeno es enviado, por el conducto 16, al reactor 17 al mismo tiempo que una fracción (por 19a) de los diIPT que proviene de la torre 18 (siendo la otra fracción, por 19b, reciclada en 1). La mezcla es mantenida en 17 por debajo de $-60^\circ C$. Después de la decantación en 21, se obtiene:

20. - un refinado R_2 que contiene tolueno y m-cimeno que es neutralizado en 22 y después destilado para obtener en 23 el m-cimeno;

25. - un complejo E_2 que es descompuesto térmicamente en 24, en presencia de una fracción del corte en C_7 que proviene, por los conductos 13 y 25 de la columna 11 para favorecer la transalquilación. HF y BF_3 recogidos en 26 son reciclados al reactor 6, mientras que los hidrocarburos (tolueno, no aromáti-

30.



cos, cimenos, diIPT) que provienen de 24 son reciclados por el conducto 27.

B. Isomerización en m-cimeno (figura 2)

5. El esquema que constituye el objeto de esta figura es idéntico al esquema de la figura 1, salvo que se opera en los reactores 6 y 17 a una temperatura más elevada (-20°C por ejemplo) para favorecer la isomerización y que la mezcla de los o- y p- cimenos procedentes de 11 por el conducto 15 es reciclada en el reactor 6.

10. C. Isomerización en p-cimeno (figura 3)

En este caso, la extracción en el reactor 6 tiene lugar por debajo de -60°C y el complejo E₁ es descompuesto térmicamente en 24 en presencia del corte en C₇. Los hidrocarburos procedentes de 24 son reciclados en 6.

15. Va sin decir que la presente invención no ha sido descrita más que a título meramente explicativo y en modo alguno limitativo y que toda modificación útil podrá ser aportada sin salir de su marco, tal como queda definido en las reivindicaciones siguientes.

20. 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 Francia, con fecha 9 de Agosto de 1.973, bajo el número 73 29188; 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

25.

30.



de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE ISOMERIZACION Y DE SEPARACION DE LOS ORTO-, META- y PARA-CIMENOS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento de isomerización y de separación de los orto-, meta- y para-cimenes a partir de mezclas que les contienen por puesta en contacto de estas mezclas por HF y BF₃ a bajas temperaturas para formar un complejo preferencial con el meta-cimeno, caracterizado porque se regula los grados de isomerización haciendo variar estas bajas temperaturas entre
10. una temperatura inferior a -50°C y una temperatura inferior a -5°C, porque se inhibe la reacción de transalquilación por medio de tolueno, porque se separa la fase superior (refinado) que contiene los orto- y para-cimenes y la fase inferior constituida por el complejo de meta-cimeno en solución en HF y
15. porque se aísla los constituyentes de cada una de estas fases.
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aísla, por destilación, los orto- y para-cimenes presentes en el refinado.
25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se recupera el meta-cimeno de su complejo con HF-BF₃ por desplazamiento del meta-cimeno por medio de un compuesto más básico poniendo en contacto este complejo y este compuesto a una temperatura que no sobrepase -40°C, lo que dá, después de la decantación, dos fases, a saber una fase "refinado" que contiene el meta-cimeno y una nueva fase "complejo" que contiene dicho compuesto básico y porque se recupera el metacimeno por destilación de este refinado.
30. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto más básico es el diisopropiltolueno.





5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 3, caracterizado porque se regula la temperatura de formación del complejo en una gama definida por $-40^{\circ}\text{C} < t < -5^{\circ}\text{C}$ para favorecer el enriquecimiento del medio en meta-cimeno y su aislamiento ulterior.

10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se regula la temperatura de formación de complejo a un valor inferior a -45°C , preferentemente inferior a -50°C , para favorecer el enriquecimiento del medio en orto- y para-cimeno y su aislamiento ulterior.

15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se descompone térmicamente el complejo de m-cimeno, en presencia de tolueno para favorecer el enriquecimiento de la fase hidrocarbonada en o- y p-cimeno.

20. 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque la cantidad de HF a la que se ha recurrido para la formación del complejo está comprendida entre 4 y 50 moléculas para una molécula de cimeno de partida y porque la cantidad de BF_3 que se utiliza para la formación del complejo está comprendida entre 0,5 y 3 moles por mol de meta-cimeno inicial presente en la mezcla.

25. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la cantidad de BF_3 es de 0,5 a 1 mol por mol de meta-cimeno inicial en el caso en que se desee obtener principalmente meta-cimeno.

30. 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la cantidad de BF_3 necesaria para la formación del complejo es de 1,5 a 3 moles por mol de meta-cimeno inicial en el caso en que se desee obtener principalmente para-cimeno.





11.- Procedimiento de isomerización y de separación de los orto-, meta- y para-cimeno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 9 AGO. 1974

5.

Madrid,

SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES.-

J. GOMEZ ACEDO Y MOUET
p. p. Firmado: L. Coala Fernández

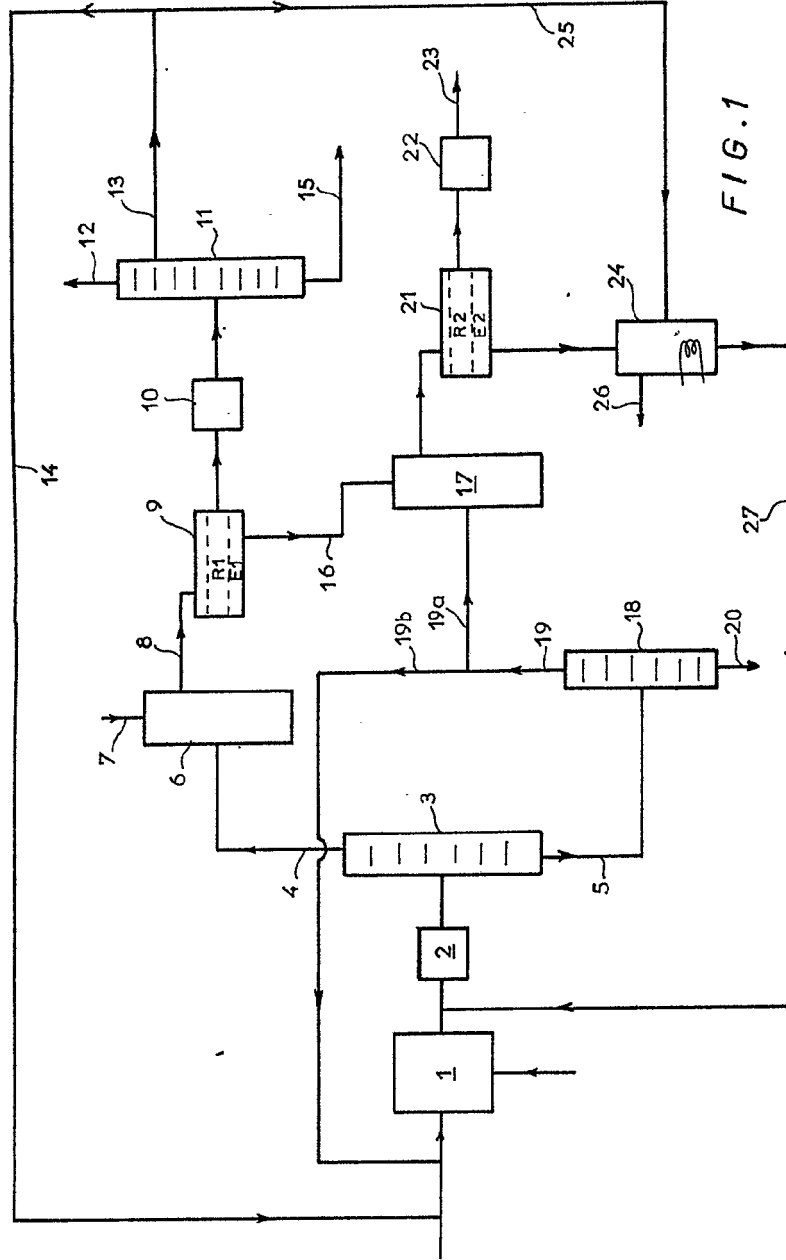
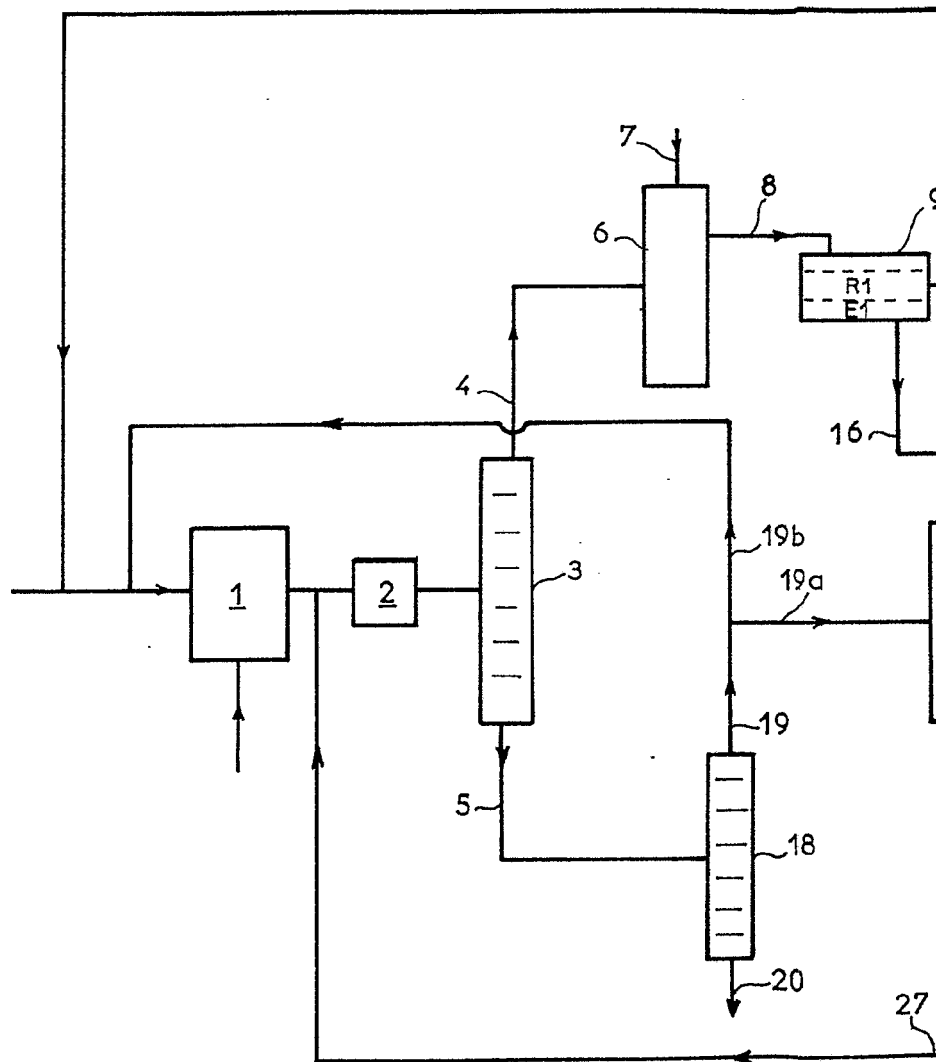


FIG. 1

Madrid

[Handwritten signature]



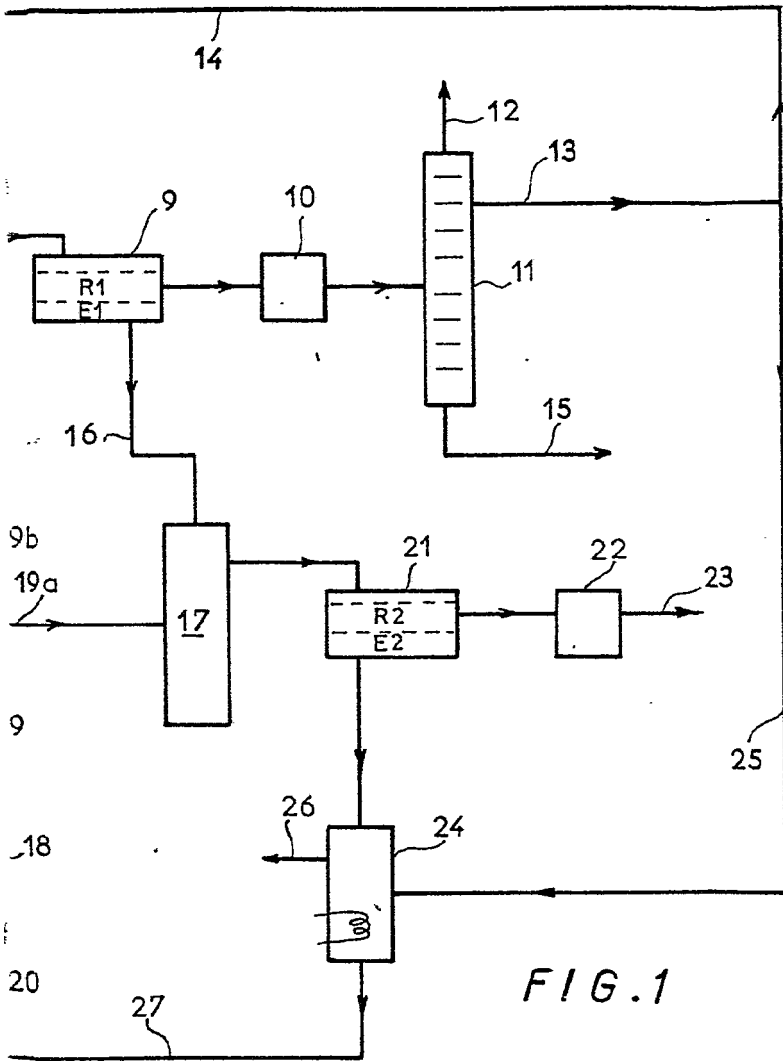


FIG. 1

LA
VARIANTE

6 AGO 1978

Madrid

SECRETARÍA DE ESTADO
DE ECONOMÍA Y HACIENDA

[Handwritten signature]

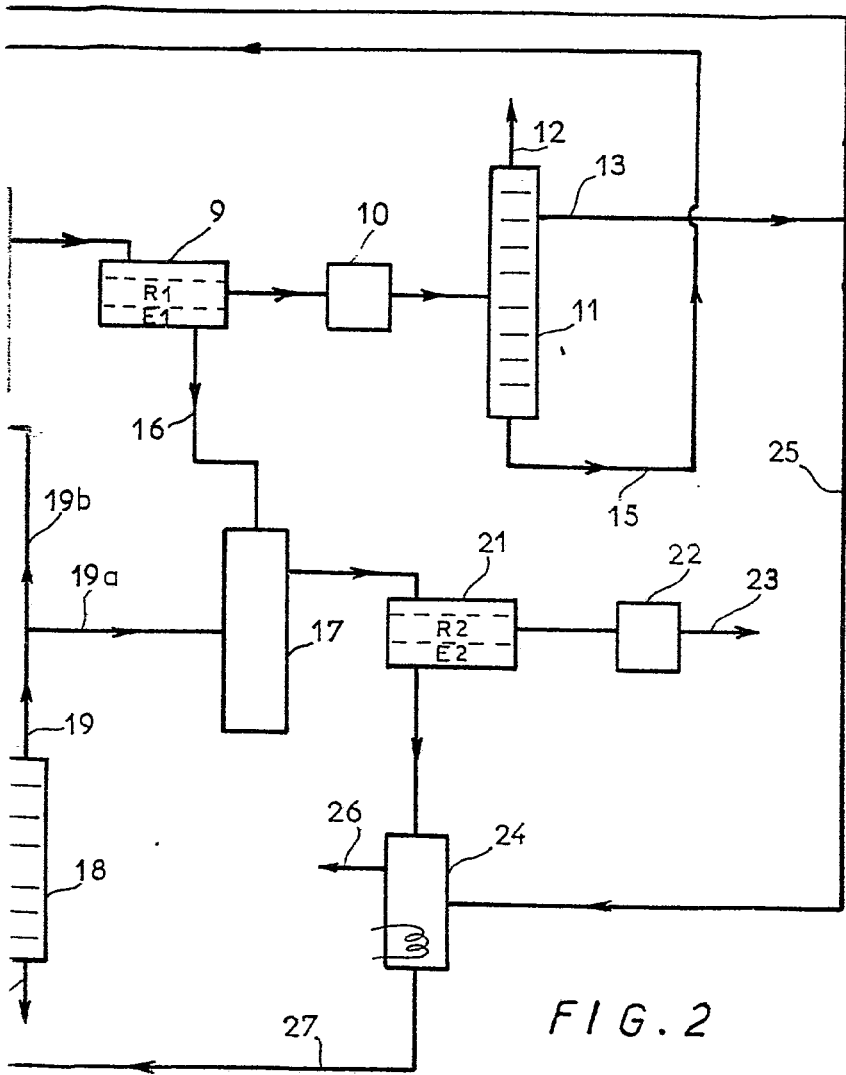


FIG. 2

1960 1970

Madrid

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE INVESTIGACIONES
C. S. A. Edificio La Gaceta Forestal

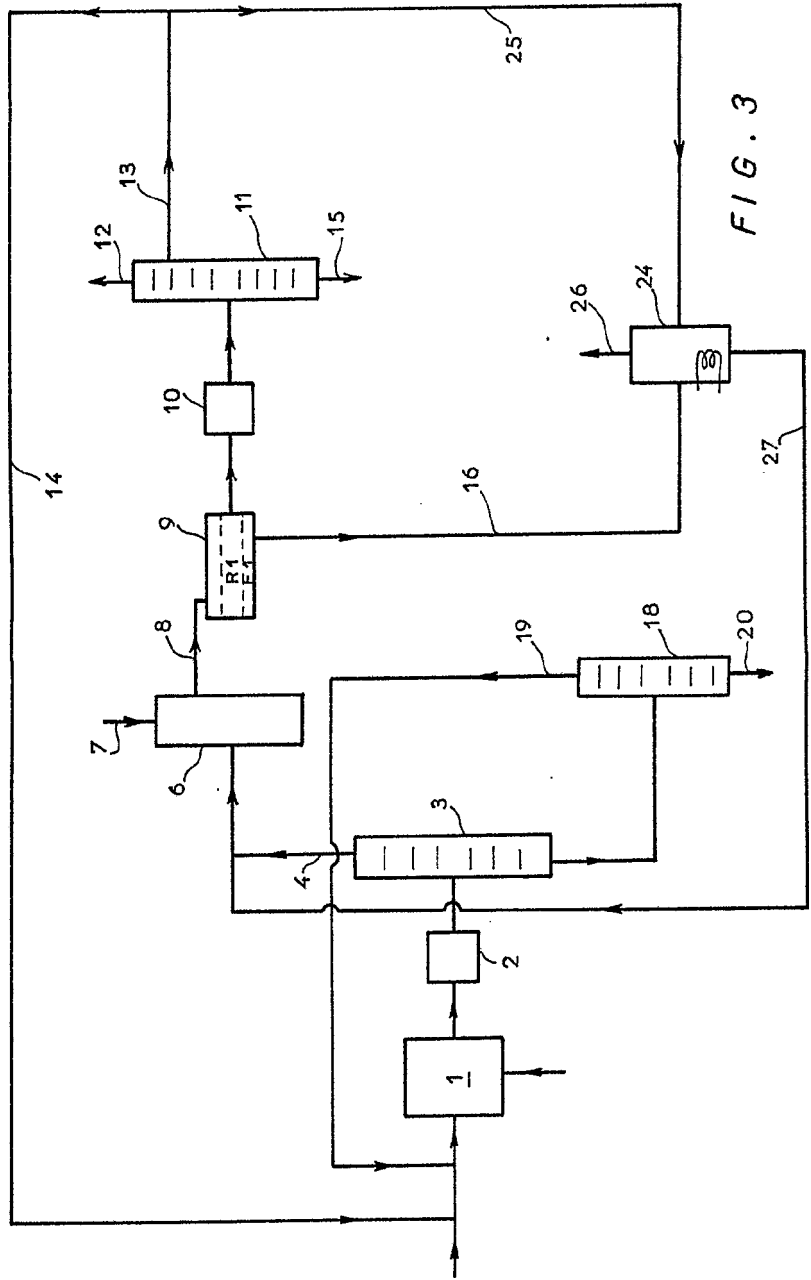
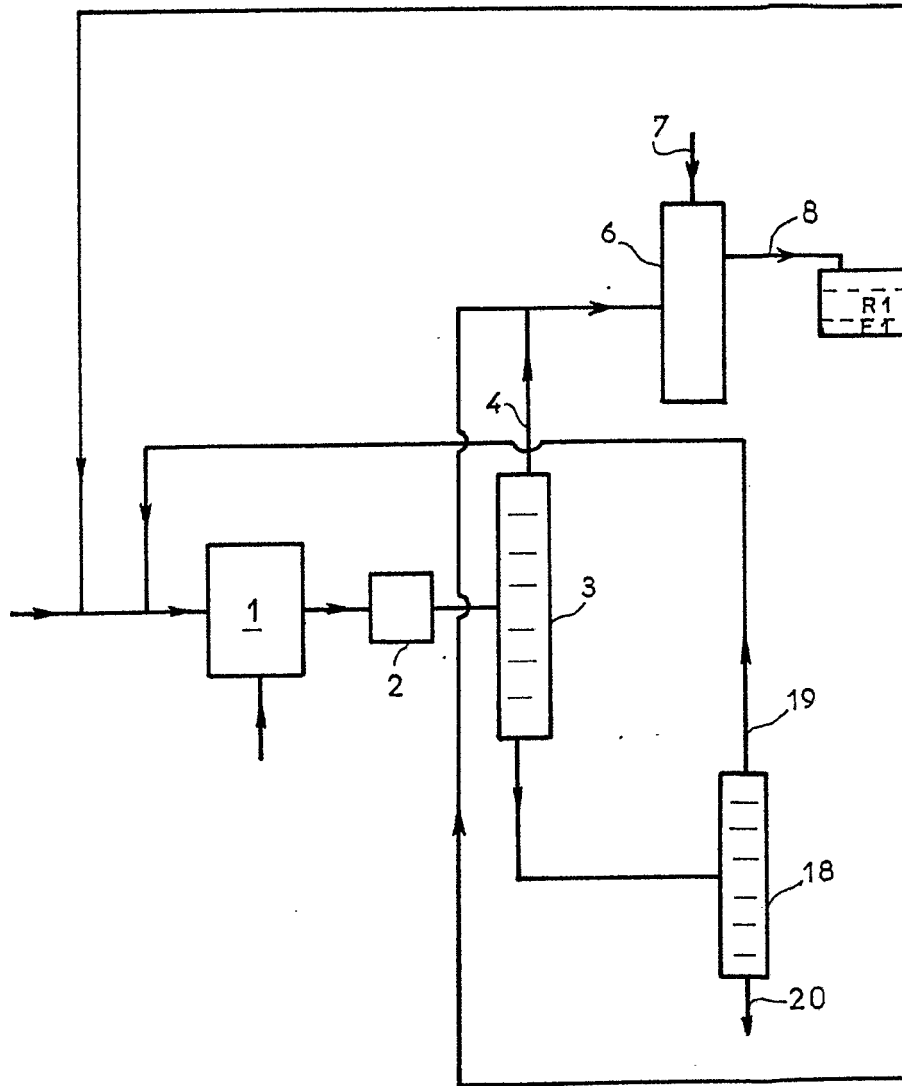


FIG. 3

Handwritten signature and notes:
L. Magagnoli
1973



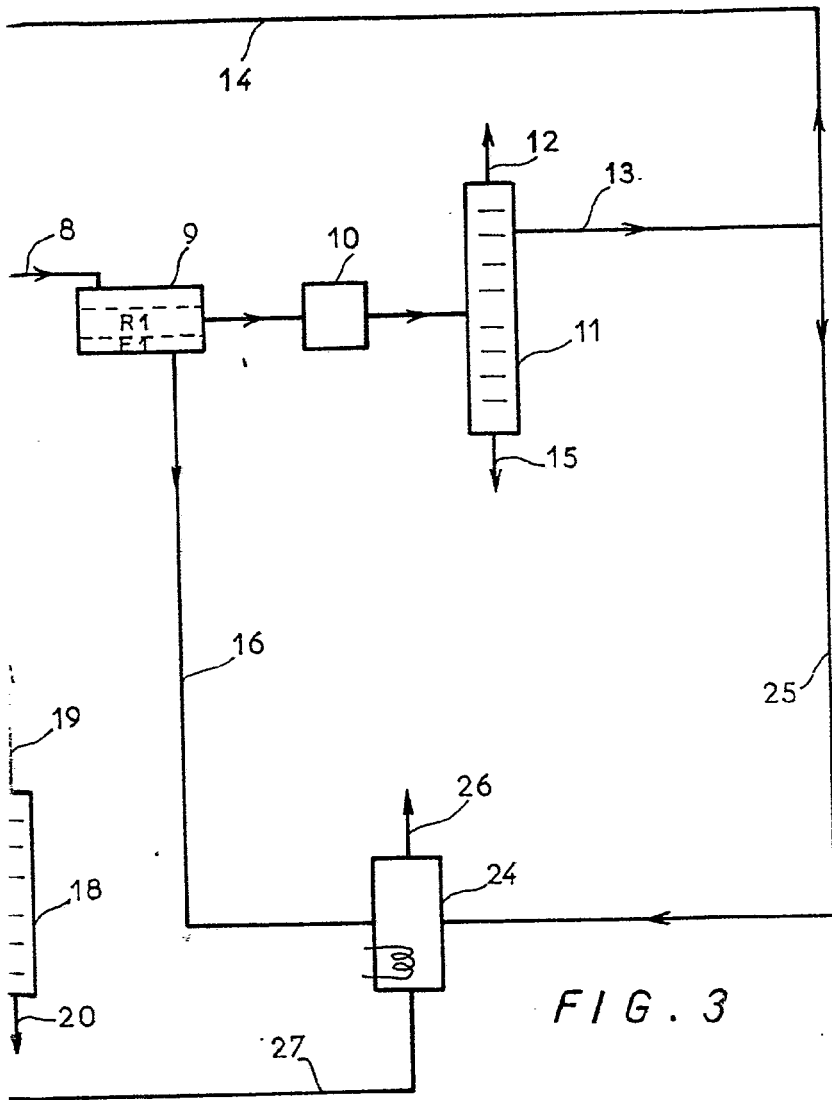


FIG. 3

1991. 978

Reservados todos los derechos.

Prohibida la reproducción o el uso no autorizado sin el consentimiento escrito del autor.

[Handwritten signature]