

257182



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

por "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR 1-3-3-TRICLOROPROPENO-1 POR CLORACION DE CLORURO DE ALILO", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO (Italia), via F. Turati, nº 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de este invento es un procedimiento para producir una olefina clorada, a saber, 1-3-3-tricloropropeno-1, por cloración directa de otra olefina clorada, a saber, el cloruro de alilo, en una sola etapa, según la reacción siguiente :

5.



De acuerdo con el invento que aquí se presenta, la olefina clorada de partida se calienta previamente hasta una

257182



temperatura cercana a la temperatura de reacción (400°C y más) y se mezcla luego con cloro. Este calentamiento previo va seguido de enfriamiento inmediato con absorción del ácido clorhídrico formado en la reacción, y de la rectificación de los productos obtenidos con separación del tricloropropeno de los productos menos clorados que han de reciclizarse.

5. El principio de este procedimiento está expuesto en la figura 1 de los grabados que se acompañan, en los que los signos de referencia tienen el siguiente significado : A es cloro y B es cloruro fresco de alilo alimentado a la fase de reacción I , cuyos productos se pasan a la etapa de condensación II; el ácido clorhídrico permanece en estado gaseoso y se pasa (O) a la etapa de absorción VI, a la cual se alimenta agua procedente de C y de la cual se descarga en X una solución acuosa de ácido clorhídrico. De la etapa II el producto de la reacción se pasa a la etapa de rectificación III, desde la cual el cloruro de alilo y una porción de dicloropropeno, ambos señalados con H, se reciclan a la etapa I, mientras que el dicloropropeno restante, el tricloropropeno y las fracciones más pesadas, señalados con K, se pasan a la etapa de rectificación en vacío IV, desde la cual el dicloropropeno restante, señalado con M, se recicla a la etapa I, al paso que el tricloropropeno y las fracciones más pesadas, señalados con N, se pasan a otra etapa de rectificación en vacío V, de la cual se descargan en Y las fracciones más pesadas mientras que el tricloropropeno comercial se obtiene como producto final Z.

10. La figura 2 de los dibujos acompañantes repite el esquema de circulación con una representación simbólica del

15.

20.

25.

30.



257182

equipo de la instalación. En la figura 2 están repetidos los signos de referencia de la figura 1, respecto a los cuales existen solamente diferencias de detalle; por ejemplo, no está expuesta la tercera etapa de rectificación.

5. Con referencia a la figura 2, se alimentan al evaporador F1 cloruro fresco de alilo y la porción reciclizada que procede de la rectificación.

10. Los vapores que aquí se desarrollan se calientan previamente en el precalentador F2, se mezclan luego con cloro y se introducen en el reactor de cloración A1, donde la reacción se desarrolla en presencia de una gran cantidad de olefinas cloradas reciclizadas, para obtener una alta relación molar de olefinas cloradas a cloro.

15. Los productos de reacción se condensan en el refrigerador F3 (condensador), mientras que el ácido clorhídrico se separa de las olefinas cloradas en SR2 y se absorbe en agua en la columna C3.

20. Las olefinas líquidas cloradas se pasan luego a la columna de rectificación C1. En la parte superior de esta columna se separan el cloruro de alilo no reaccionado y el dicloropropeno, los cuales son devueltos al reactor A1 mediante la bomba PC1. De la base de la columna C1 se obtiene el producto triclorado junto con una pequeña cantidad de dicloropropeno y con los productos dotados de punto de

25. ebullición mayor que el del tricloropropeno. Esta mezcla H se alimenta a la columna de rectificación no continua C2, la cual da dicloropropeno M en la parte superior, que es enviado al reactor mediante la bomba PC1, y tricloropropeno Z con un contenido de isómero 1-3-3 que varía del 65%

30. al 75% del producto triclorado. La fracción más pesada se descarga en Y.



257182

- Por el esquema de circulación se ve que se alimenta al reactor Al una mezcla de cloruro fresco de alilo y de productos clorados reciclizados procedentes de las dos columnas de rectificación. Por lo tanto, en condiciones normales de trabajo la mezcla de alimentación consta de cloruro de alilo y dicloropropeno. Así se han descubierto las
5. condiciones en que el número de moles de cloruro de alilo transformados en dicloropropeno es igual al número de moles de dicloropropeno que se transforman en tricloropropeno.
10. Se ha descubierto que a la temperatura de 470°C a 490°C el producto de reacción puede descomponerse, produciéndose así residuos de carbono. Es necesario, por consiguiente, limitar a un mínimo, necesario para terminar la reacción, el tiempo de permanencia a temperatura elevada.
15. Con tal fin, el esquema de circulación ilustrado en la figura 2 se ha modificado para reciclar, por medio de la bomba PC2, una gran cantidad de productos líquidos de reacción a la temperatura de 30°C e inyectarlos en la zona de salida del reactor. De esta manera se obtiene un enfriamiento rápido y eficaz, que reduce la temperatura a menos
20. de 150°C en un plazo muy breve.
- El invento que aquí se expone se caracteriza por las siguientes características fundamentales :
- a)
25. La cloración del cloruro de alilo a tricloropropeno se efectúa en una sola etapa reaccional y en presencia de una reciclización total de los productos más ligeros que el tricloropropeno, o sea que se han hallado las condiciones de trabajo en las cuales el número de moles de cloruro de alilo transformado en dicloropropeno es igual al número de moles de dicloropropeno trans
- 30.

257182



formados en tricloropropeno, como ya se ha dicho antes.

5. b) Se lleva a cabo un calentamiento previo de las olefinas cloradas hasta una temperatura cercana a la temperatura reaccional, evitando todo contacto entre las olefinas y el cloro a baja temperatura cuando se efectúa la mezcla con el cloro.
10. c) Se emplea un reactor cilíndrico, provisto de una junta hemisférica en la parte superior que conecta el reactor a la mezcladora; en la mezcladora se obtiene un mezclado eficaz de los reactivos por la colisión en dirección igual paralela o tangente de las dos corrientes gaseosas a gran velocidad.
15. d) Se lleva a cabo un enfriamiento inmediato y eficaz de los productos de reacción, a fin de evitar su descomposición, la cual da por resultado un depósito de carbón.

20. Se ha investigado la escala de temperatura y se ha llevado a cabo el estudio de la reacción a las temperaturas entre 470°C y 490°C, con velocidades espaciales variables de 1000 a 3000 Nl/lh, de preferencia de 1050 a 2600 Nl/lh, y con una relación molar (olefinas cloradas/cloro) variable de 3,5 a 6,0, de preferencia de 3,8 a 5,9.

25. Se ha comprobado que las mejores condiciones de reacción se halla a 490°C con una velocidad espacial de 2600 Nl/lh y una relación molar (olefinas cloradas/cloro) de 4,8. En estas condiciones el rendimiento de tricloropropeno (fracción que bajo una presión de 50 mm Hg (absoluto) hierve a temperatura de 45° a 65°C y consta prevalentemente de 1,3,3-tricloropropeno-1 más una pequeña cantidad de sus isómeros)

30. en relación con el cloruro de alilo es del 70%.



257182

Este resultado es sorprendente porque contradice las suposiciones de un notable descenso del rendimiento, descenso que se aguardaba a causa de una reacción lateral, así como por el hecho de que la operación se efectúa en presencia de isómeros indeseables y de que se desarrollan dos reacciones diferentes en el mismo reactor, a saber, la transformación del cloruro de alilo en dicloropropeno y la ulterior reacción de la mezcla de material reciclizado que comprende dicloropropeno. En realidad, sin embargo, las pruebas efectuadas en dos etapas distintas, produciendo primeramente dicloropropeno a base de cloruro de alilo, separando el isómero útil de dicloropropeno de la mezcla reaccional y transformando luego el dicloropropeno purificado en tricloropropeno, demostraron que el rendimiento de isómero 1,3,3 en relación con el cloruro de alilo inicial resulta en total un 15% inferior al obtenido por el procedimiento en una sola etapa a que se refiere este invento.

A continuación se ilustra el invento con unos ejemplos escogidos entre una serie de los más significativos, a fin de mostrar la influencia de las variables que intervienen en el curso del proceso e influyen en los rendimientos respectivos, ejemplos que no deben considerarse de ningún modo como limitativos.

E J E M P L O 1

25.	Temperatura de reacción	490°C
	velocidad de paso del cloro	1,108 g/h
	velocidad de paso de las olefinas cloradas alimentadas al reactor	7,000 g/h
	composición de la mezcla mencionada :	
30.	cloruro de alilo	44,7% en peso
	dicloropropeno	55,3% en peso



257182

	relación molar olefinas cloradas/cloro	4,8
	velocidad espacial	2,600 Nl/hl
	productos obtenidos a la salida del reactor	8,100 g/h
	composición de estos productos:	
5.	ácido clorhídrico	7,5% en peso
	cloruro de alilo	30% en peso
	dicloropropeno	48% en peso
	tricloropropeno	11,5% en peso
	fracciones de ebullición elevada	3% en peso
10.	consumo de cloruro fresco de alilo	699 g/h
	tricloropropeno obtenido	924 g/h
	ácido clorhídrico obtenido	612 g/h
	productos de ebullición elevada obtenidos	203 g/h
	rendimiento de la operación	69,5%
15.	<u>E J E M P L O 2</u>	
	Temperatura de la reacción	490°C
	velocidad de paso del cloro	880 g/h
	velocidad de paso de las olefinas cloradas alimentadas al reactor	5600 g/h
	relación molar olefinas cloradas/cloro	4,9
20.	velocidad espacial	1,500 Nl/hl
	productos obtenidos a la salida del reactor	6,470 g/h
	cloruro fresco de alilo consumido	694 g/h
	tricloropropeno obtenido	750 g/h
	ácido clorhídrico obtenido	542 g/h
25.	productos de ebullición elevada obtenidos	207 g/h
	rendimiento de la operación	56,8%
	<u>E J E M P L O 3</u>	
	Temperatura de la reacción	470°C
30.	velocidad de paso del cloro	888 g/h



257182

	velocidad de paso de las olefinas cloradas alimentadas al reactor	5,600 g/h
	relación molar olefinas cloradas/cloro	4,9
	velocidad espacial	1,500 Nl/lh
5.	productos obtenidos a la salida del reactor	6,480 g/h
	cloruro fresco de alilo consumido	614 g/h
	tricloropropeno obtenido	717 g/h
	ácido clorhídrico obtenido	472 g/h
	productos de ebullición elevada obtenidos	207 g/h
10.	rendimiento de la operación	61,4%

E J E M P L O 4

	Temperatura de reacción	470°C
	velocidad de paso del cloro	1,090 g/h
15.	velocidad de paso de las olefinas cloradas alimentadas al reactor	5,400 g/h
	relación molar olefinas cloradas/cloro	3,8
	velocidad espacial	1,500 Nl/lh
	productos obtenidos a la salida del reactor	6,480 g/h
	cloruro fresco de alilo consumido	720 g/h
20.	tricloropropeno obtenido	847 g/h
	ácido clorhídrico obtenido	585 g/h
	productos de ebullición elevada obtenidos	234 g/h
	rendimiento de la operación	61,8%

E J E M P L O 5

25.	Temperatura de la reacción	470°C
	velocidad de paso del cloro	754 g/h
	velocidad de paso de las olefinas cloradas alimentadas al reactor	5,900 g/h
	relación molar olefinas cloradas/cloro	5,9
30.	velocidad espacial	1,500 Nl/lh
	productos obtenidos a la salida del reactor	6,650 g/h
	cloruro fresco de alilo consumido	530 g/h

257182



	tricloropropeno obtenido	600 g/h
	ácido clorhídrico obtenido	406 g/h
	productos de ebullición elevada obtenidos	210 g/h
	rendimiento de la operación	59,5%
5.	<u>E J E M P L O 6</u>	
	Temperatura de la reacción	470°C
	velocidad de paso del cloro	612 g/h
	velocidad de paso de las olefinas cloradas alimentadas al reactor	4,000 g/h
10.	relación molar olefinas cloradas/cloro	4,9
	velocidad espacial	1,050 NI/lh
	productos obtenidos a la salida del reactor	4,600 g/h
	cloruro fresco de alilo consumido	440 g/h
	tricloropropeno obtenido	478 g/h
15.	ácido clorhídrico obtenido	377 g/h
	productos de alta ebullición obtenidos	117 g/h
	rendimiento de la operación	57,3%
	<u>E J E M P L O 7</u>	
	Temperatura de la reacción	470°C
20.	velocidad de paso del cloro	1,053 g/h
	velocidad de paso de las olefinas cloradas alimentadas al reactor	7,000 g/h
	relación molar olefinas cloradas/cloro	4,9
25.	velocidad espacial	2,600 NI/lh
	productos obtenidos a la salida del reactor	8,050 g/h
	cloruro fresco de alilo obtenido	676 g/h
	tricloropropeno obtenido	785 g/h
	ácido clorhídrico obtenido	546 g/h
30.	productos de punto de ebullición elevado obtenidos	243 g/h
	rendimiento de la operación	61%



257182

- Como se ilustra en los ejemplos anteriores, con el procedimiento que aquí se expone se obtiene 1,3,3-tricloropropeno-1 por cloración de cloruro de alilo, siendo una característica esencial las condiciones de equilibrio de la cantidad de cloruro de alilo en relación con la cantidad de dicloropropenos con reciclización total introducidos en la reacción con una relación molar de cloruro de alilo a dicloropropeno de 1,1 a 1,25 y en combinación con la cantidad de cloro introducida con una relación de olefinas cloradas a cloro de 3,5 a 6, a una velocidad espacial de 1000 a 3000 Nl/lh.
- 5.
- 10.

La cantidad de dicloropropeno presente en la masa reaccional resulta ser substancialmente constante para cualquiera de las condiciones de equilibrio ejemplificadas.

- 15.
- Nl/lh = litros de gas calculados a 0°C y presión de 760 mm Hg, por litro de capacidad de volumen del reactor, por hora.

- 20.
- La temperatura de reacción puede variar de 400°C a 550°C, de preferencia de 470°C a 490°C. Con una temperatura de reacción de 400°C a 550°C, el precalentamiento será de 300°C a 450°C respectivamente.



257182

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 5332, del 31 de marzo de 1.959 :

5. 1. Procedimiento para producir 1-3-3-tricloropropeno-1 por cloración de cloruro de alilo, caracterizado por el hecho de que dicho producto se obtiene por cloración continua de cloruro de alilo en una sola etapa reaccional y en presencia de una reciclización total de los productos más ligeros que el tricloropropeno.
10. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las olefinas cloradas frescas y las iniciales reciclizadas se calientan previamente hasta una temperatura cercana a la temperatura de reacción antes de mezclarlas con cloro, al paso que se evita cualquier contacto entre el cloro y las olefinas a baja temperatura.
15. 3. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que la operación se realiza en un reactor cilíndrico, provisto de una junta hemisférica en su parte superior que conecta el reactor a una mezcladora de un tipo conocido ya de sí, lo cual permite la mezcla de los reactivos por colisión paralela de las dos corrientes gaseosas (cloro y olefinas) a gran velocidad.
20. 4. Procedimiento en conformidad con las reivindi-
- 25.



257182

caciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que los productos de reacción se someten a enfriamiento inmediato y eficaz a fin de evitar la descomposición de los productos y la depositación de carbón.

5. 5. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la reacción clorante se efectúa a temperaturas entre 400° y 550°C de preferencia entre 470° y 490°C.

10. 6. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que la reacción se efectúa con una relación molar

(olefinas cloradas/cloro)

comprendida entre 3,5 y 6, y de preferencia entre 3,8 y 5,9.

15. 7. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que los reactivos se introducen en la reacción a una velocidad espacial entre 1000 y 3000 NL/lh, de preferencia entre 1050 y 2600 NL/lh.

20. 8. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que los productos de reacción se destilan a fin de separar los tricloropropenos de los productos subclorados, los cuales se vuelven a reciclar luego.

9. Procedimiento para producir 1-3-3-tricloropropeno-1 por cloración de cloruro de alilo.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de doce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de dos láminas de dibujos.

Barcelona, para Madrid, a 30 de marzo de 1.960

P. a.
JAIME ISERN

O. P.

tr : sb
R/.ag.mp.

257182

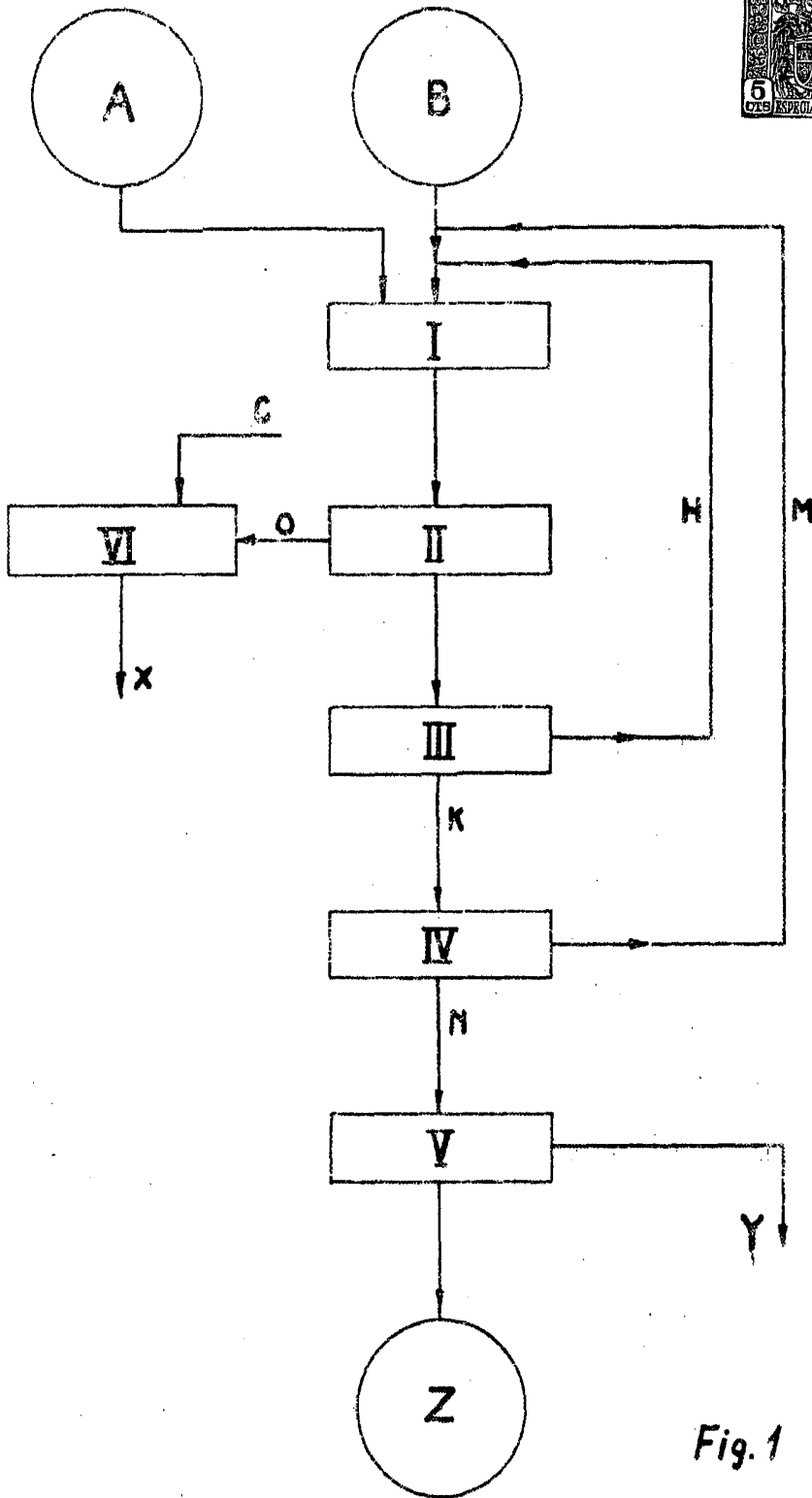
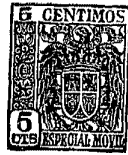


Fig.1

Madrid, 30 de Marzo 1960
p.p. Jaime Isern

257182

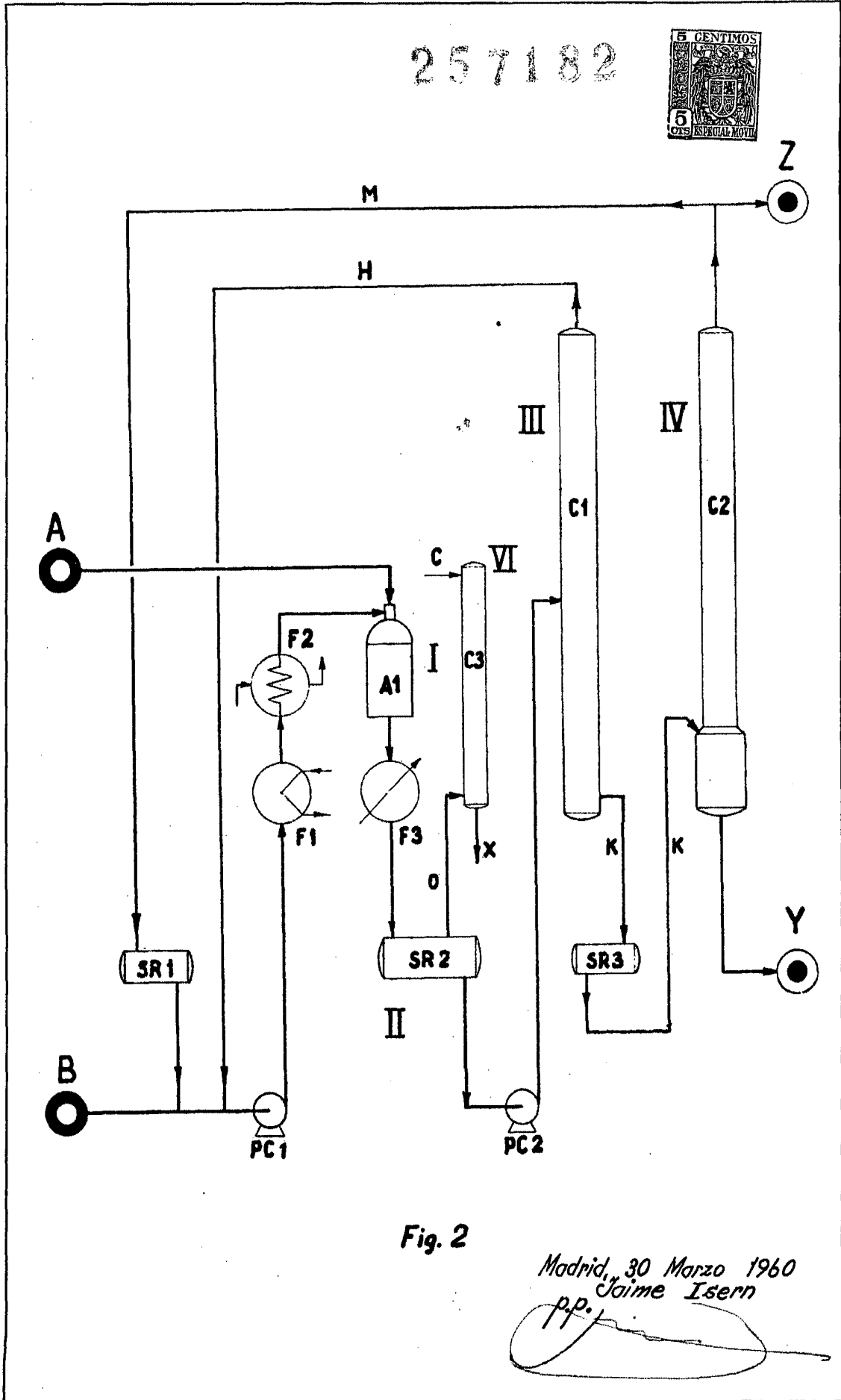


Fig. 2

Madrid, 30 Marzo 1960
Jaime Isern

p.p.
[Handwritten signature]