



279 475

PATENTE DE INVENCION
=====

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España
y todos sus territorios y plazas de so-
beranía, a favor de:

SICEDISON, S.p.A.

entidad italiana, con domicilio en Via
Principe Eugenio 5, MILAN (Italia), re-
lativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE
MONOCICLOOLEFINAS A PARTIR DE LAS CO-
RRESPONDIENTES CICLOPARAFINAS"

=====

Inventores: Corrado BRICHTA, Giuseppe CAPRARA
y Guidobaldo CEVIDALLI

Prioridad: Solicitud de patente italiana
nº 13.267 del 18 Julio 1961.

279475



MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener con muy buenos rendimientos olefinas cíclicas a partir de las correspondientes cicloparafinas mediante la reacción de estas últimas con una mezcla gaseosa obtenida haciendo reaccionar ácido clorhídrico y oxígeno o gases conteniendo oxígeno en presencia de catalizadores de oxidación del ácido clorhídrico. - - - - -

10. Se conoce de una manera general que la síntesis directa de olefinas cíclicas a partir de los correspondientes hidrocarburos cíclicos saturados mediante cracking o deshidrogenación catalítica no da resultados satisfactorios por el hecho de que durante el proceso de reacción tiene lugar una demolición de la molécula o la formación preferente de hidrocarburos aromáticos acompañada de isomerización. - - - - -

20. En realidad, por deshidrogenación del ciclohexano a 400°C en presencia de MoS₂ como catalizador se obtiene predominantemente benzol junto con pequeñas cantidades de metilciclopentenos. - - - - -

25. Según la patente norteamericana nº 2,385.555 es posible deshidrogenar indirectamente el ciclohexano en ciclohexeno llevando a cabo primero una isomerización catalítica de ciclohexano en metilciclopentano, siendo entonces sometido este último en una segunda etapa a una deshidrogenación catalítica con la consiguiente conversión en metilciclopenteno.

En una tercera etapa, según la mencionada patente



278475

30. norteamericana, se produciría una isomerización catalítica del metilciclopenteno en ciclohexano. - - - - -

35. Existen además algunas otras patentes que tratan de la deshidrogenación catalítica de derivados monohalógenos de cicloparafinas con formación de cicloolefinas; estos procedimientos requieren, sin embargo, una operación previa de halogenación. - - - - -

40. Se ha propuesto también un procedimiento para obtener ciclohexano haciendo reaccionar el ciclohexano con halógenos a elevadas temperaturas y a presiones reducidas en presencia de catalizadores de deshidrogenación tales como gel de alúmina o de sílice según la patente alemana nº 855.257 concedida a Ruhrchemie. - - - - -

45. Los procesos arriba descritos comportan, sin embargo, varias dificultades y de aquí que no han encontrado aplicaciones industriales pues son también escasamente convenientes desde el punto de vista económico.

50. En cambio se ha encontrado, según la presente invención, que es posible obtener con muy buenos rendimientos cicloolefinas a partir de las correspondientes cicloparafinas haciendo reaccionar estas últimas a temperaturas comprendidas a 350° y 550°C directamente con mezclas gaseosas que se obtienen mediante la reacción de ácido clorhídrico y oxígeno o gases conteniendo oxígeno en presencia de catalizadores de oxidación del ácido clorhídrico.

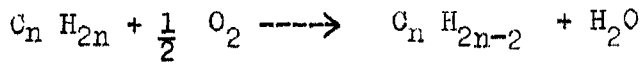
55. Según la invención los catalizadores mencionados han de contener cobre y/o hierro y activadores adecuados. - - - - -

Mediante este procedimiento la reacción de deshidrogenación de cicloparafinas en las correspondientes

279475



oleoöfinas tiene lugar con consumo del único oxígeno,
 60. siendo posible reutilizar casi totalmente el ácido clorhídrico empleado y la reacción puede indicarse globalmente mediante la siguiente ecuación:



Como catalizadores, se pueden utilizar ventajosa-
 65. mente óxidos o bien sales de cobre y/o hierro y preferentemente con activadores consistentes en óxidos o cloruros de tierras raras y/o metales alcalinos y/o metales alcalino térreos. - - - - -

Estos catalizadores que contienen cobre y/o hierro
 70. y los activadores van soportados por materiales adecuados tales como sílice, sílice-alúmina, sílice-magnesio, alúmina, harina fósil o tierra de infusorios y otras substancias adecuadas y pueden utilizarse en un procedimiento que actúa sobre un lecho fijo o flúido. - - - - -

Según una forma de realización particular, el
 75. catalizador está constituido por mezclas de sales fundidas a base de cloruro de cobre y/o hierro y preferentemente con cloruros de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y con cloruros de las tierras raras. La reacción se lleva a cabo
 80. en un intervalo de temperatura comprendido entre 300° y 550°C.

Según la presente invención, la reacción se lleva
 a cabo introduciendo en un horno de reacción que contiene el catalizador descrito más arriba, ácido clorhídrico, ciclo-
 85. parafinas, como por ejemplo ciclohexano, y oxígeno o gases conteniendo oxígeno. - - - - -

El horno de reacción puede tener una zona de reac-

278475



ción única. - - - - -

90. Las relaciones molares de ácido clorhídrico/oxígeno están comprendidas entre 20:1 y 1:1 y preferentemente, pero no necesariamente, entre 10:1 y 1:1, mientras que la relación molar de cicloparafina/oxígeno está comprendida entre 20:1 y 2:1. - - - - -

95. Según otra forma de realización particular del procedimiento según la invención la reacción se lleva a cabo en un horno de reacción dividido en dos zonas que se comunican entre sí, en la primera de las cuales hay un catalizador de oxidación del ácido clorhídrico, y la segunda zona está vacía o llena de un material de relleno adecuado. - - - - -

100. En la primera zona de dicho reactor que contiene el catalizador descrito más arriba, se suministra ácido clorhídrico y oxígeno y en la segunda zona se introduce cicloparafina que reacciona con la mezcla gaseosa proveniente de la primera zona del horno y es deshidrogenada en cicloolefina. - - - - -

105. Los compuestos cicloalifáticos adecuados para ser convertidos en las correspondientes cicloolefinas según la presente invención son preferentemente los que tienen anillos de 5 a 8 átomos de carbono como por ejemplo ciclopentano y sus derivados alquílicos, ciclohexano y sus derivados alquílicos, ciclooctano, etc. - - - - -

110. Al llevar a cabo la presente invención, las condiciones de presión no son críticas sino que pueden variar dentro de amplios intervalos; los mejores resul-

279475



115. tados se obtienen operando dentro de la gama de presiones comprendidas entre la presión atmosférica y 5 atmósferas. Es preferible, sin embargo, operar alrededor de la presión atmosférica. - - - - -

120. Se dan a continuación algunos ejemplos adecuados no limitativos para ilustrar mejor la presente invención.

Ejemplo nº 1

125. Se preparó un catalizador de oxidación del ácido clorhídrico impregnando y secando en varias etapas 425 partes de sílice-alúmina por cracking a un tamaño de partícula de 48 - 100 mallas con 152 partes de nitrato de cobre y 160 partes de nitrato de magnesio puestos en la cantidad mínima de agua suficiente para una completa disolución de las dos sales. Después de la impregnación se seca el producto a 120°C por calentamiento a 300°C hasta obtener una eliminación total de vapores nitrosos y finalmente se calcinan a 800°C durante tres horas. - - - -

135. En un reactor tubular de un diámetro interno de 40 mm y una altura de 40 cm. dispuesto verticalmente y dividido en dos zonas por un emparrillado de soporte se colocan en la zona inferior 200 cc de un catalizador preparado según la descripción precedente y en la zona superior se disponen 70 cc de arena sílicea de un tamaño de partícula de 100 - 150 mallas. - - - - -

140. Se introducen en el fondo de la zona inferior del reactor a través de un órgano dispersante ácido clorhídrico y oxígeno a velocidades de flujo de 98 y 14 litros/hora respectivamente. - - - - -

Debajo mismo del emparrillado de soporte se in-



145. producen 250 g/hora de ciclohexano que es vaporizado exteriormente al tubo de reacción. Se mantiene la temperatura a 490° - 500°C a lo largo de toda la longitud del tubo de reacción. De cada 630 g de ciclohexano suministrado se obtienen 620 g de mezcla de reacción, que muestran al análisis la siguiente composición: - - - -

150. 142 g de ciclohexano, 5 g de clorociclohexano y 473 g de ciclohexano inalterado. - - - - -

Ejemplo nº 2

155. Se preparó un catalizador haciendo que 83 partes de harina fósil de tamaño de partícula de 48-100 mallas absorbieran una solución consistente en 12,7 partes de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10,7 partes de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 3 partes de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 50 partes de agua, se secó el producto obtenido a 110° - 130°C y se calcinó el mismo durante media hora a 400° - 450°C mediante corriente de aire. - - - -

160. 200 cc de dicho catalizador se colocan en la zona inferior de un aparato de reacción idéntico al descrito en el ejemplo nº 1 mientras que en la zona superior de dicho aparato se colocan 70 cc de piedra pómez de tamaño de partícula de 50 - 100 mallas. Operando a la temperatura de 490°C y suministrando al fondo de la zona inferior, que contiene

165. el catalizador de oxidación de ácido clorhídrico, ácido clorhídrico y oxígeno a la velocidad de flujo de 98 y 14 litros/hora, respectivamente, y debajo del emparrillado de soporte 250 g/hora de ciclohexano vaporizado, de cada

170. 630 g de ciclohexano suministrado se obtendrán 625 g de una mezcla de reacción consistente en 107 g de ciclohexano 5,5 g de benceno, 8,5 g de clorociclohexano y 504 g de

279475



ciclohexano sin reaccionar. - - - - -

Ejemplo nº 3.

175. Se preparó un catalizador haciendo que 83 partes de cerámica porosa de un tamaño de partícula de 48 - 100 mallas absorbiera una solución consistente en 12,7 partes de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 10,7 partes de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 3 partes de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ en 50 partes de agua, se secó a $110^{\circ} - 120^{\circ}C$ y

180. se calcinó durante media hora a $400^{\circ} - 450^{\circ}C$ en corriente de aire. - - - - -

En un pequeño reactor tubular de vidrio conteniendo 35 cc de catalizador preparado de la manera arriba indicada se introduce una mezcla de ciclohexano vaporizado, ácido clorhídrico y oxígeno a velocidades de flujo de 243 g/hora, 29,5 litros/hora y 13 litros/hora, respectivamente.

185. La temperatura del lecho catalizador es mantenida a $490^{\circ}C$. De cada 486 g de ciclohexano suministrado, se obtienen 477 g de mezcla de reacción consistente en 48 g de ciclohexano,

190. 4 g de benceno y 425 g de ciclohexano sin reaccionar. - - -

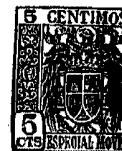
Habiendo descrito convenientemente la invención se hace constar que el objeto de la presente patente es el que se resume en la primera de las reivindicaciones siguientes, ya sea considerada aisladamente, ya sea considerada junto con una o varias de las reivindicaciones restantes en sus combinaciones técnicamente posibles. - - - - -

195.

N O T A

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

270475



200.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de monociclo-olefinas a partir de las correspondientes cicloparafinas, caracterizado porque se hacen reaccionar las cicloparafinas a temperaturas comprendidas entre 350° a 550°C con una mezcla gaseosa como la obtenida haciendo reaccionar ácido clorhídrico y oxígeno a gases conteniendo oxígeno en presencia de catalizadores de oxidación del ácido clorhídrico. - - -

205.

2. Procedimiento para la fabricación de monociclo-olefinas a partir de las correspondientes cicloparafinas, según la reivindicación 1, caracterizado porque la monocicloolefina es ciclohexeno y la cicloparafina es ciclohexano. - -

210.

3. Procedimiento para la fabricación de monociclo-olefinas a partir de las correspondientes cicloparafinas, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo utilizando catalizadores de oxidación del ácido clorhídrico que contienen cobre y/o hierro y preferentemente con activadores tales como óxidos o cloruros de tierras raras y/o metales alcalinos y/o alcalino-térreos.

215.

4. Procedimiento para la fabricación de monociclo-olefinas a partir de las correspondientes cicloparafinas, según la reivindicación 3, caracterizado porque el catalizador a base de cobre que contiene activadores está soportado en materiales tales como sílice, piedra pomez, sílice-alúmina, alúmina, sílice-magnesio, harina fósil o materiales refractarios. - - - - -

220.

225.

5. Procedimiento para la fabricación de monociclo-olefinas a partir de las correspondientes cicloparafinas,

279475



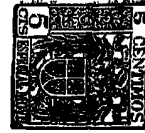
230. según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo mediante la introducción, en un reactor constituyendo una zona de reacción única y conteniendo un catalizador según la reivindicación 3, simultáneamente ácido clorhídrico, la cicloparafina y oxígeno o gases conteniendo oxígeno, estando comprendidas las relaciones molares de ácido clorhídrico/oxígeno entre 20:1 y 1:1 mientras que la relación molar de cicloparafina/oxígeno está comprendida entre 20:1 y 2:1 - - - - -

240. 6. Procedimiento para la fabricación de monocicloolefinas a partir de las correspondientes cicloparafinas, según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en un horno de reacción dividido en dos zonas que comunican entre sí, conteniendo la primera zona el catalizador a base de derivados cobre y/o hierro junto con los activadores y en la cual zona se suministran ácido clorhídrico y oxígeno o gases conteniendo oxígeno, y conteniendo la segunda zona material inerte y sirviendo para completar la reacción, en la cual zona se suministra la cicloparafina que se ha de deshidrogenizar.

250. 7. Procedimiento para la fabricación de monocicloolefinas a partir de las correspondientes cicloparafinas, según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos cicloalifáticos adecuados para su conversión en las correspondientes olefinas son preferentemente los que tienen en el anillo 5, 6, 8 átomos de carbono.

255. 8. Procedimiento para la fabricación de monocicloolefinas a partir de las correspondientes cicloparafinas, según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado por-

27475



260. que los compuestos cicloalifáticos adecuados para su conversión en las correspondientes cicloolefinas son ciclopentano y sus derivados metílicos, ciclohexano y sus derivados metílicos, ciclooctano. - - - - -

9. "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE MONO-CICLOOLEFINAS A PARTIR DE LAS CORRESPONDIENTES CICLOPA-
RAFINAS". - - - - -

265. Todo ello según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 17 JUL 1962

P. A.

MARCELINO CURELL SUÑOL