

P.- 24.355

4 JUN. 1963

P740 Sp.



286650

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 1 de Abril de 1963, con el nº 286.650

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPELI N.V.,
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

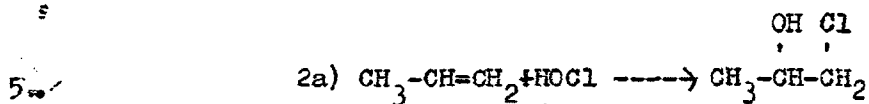
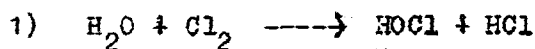
"UN PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION DE UNA
CLORHIDRINA"

=====

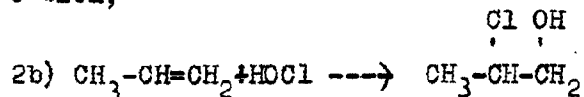
Este invento se refiere a un procedimiento mejorado
para la preparación de clorhidrinas a partir de compuestos
olefínicos. El procedimiento del invento es particularmente
adecuado para la preparación de propilenclorhidrina a par-
tir de propileno.

Se conoce ya el procedimiento para la preparación de
clorhidrinas, a partir de un compuesto olefínico, cloro y
agua, empleando una serie de reacciones que, en el caso de
que el compuesto olefínico empleado sea propileno, puede re-

presentarse como sigue:

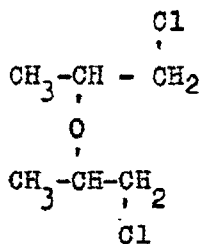


o bien,



10 Una dificultad que presenta este procedimiento es la aparición de reacciones secundarias indeseables, especialmente la adición de cloro al doble enlace del compuesto olefínico, y la formación de éteres clorados, por ejemplo el éter que tiene la fórmula

15



20

25 y sus isómeros, cuando se emplea propileno como material de partida olefínico. Estas reacciones secundarias pueden consumir hasta 20 %, o incluso hasta 30 %, del material olefínico de alimentación, a no ser que se adopten precauciones especiales. A este respecto, se han hecho muchas proposiciones.

30 La patente británica 450.372 se refiere a un procedimiento para efectuar la formación de clorhidrinas mediante la serie de reacciones descrita arriba, partiendo de cloro, agua y una olefina, particularmente etileno o propileno. En



este procedimiento, se emplea un método operatorio que, fundamentalmente, se conocía ya de antes, y que consiste en hacer recircular de modo continuo una solución acuosa de la clorhidrina, retirando continuamente parte de esta solución del circuito, e introduciendo agua de compensación por otro punto del circuito. La olefina y el cloro se introducen a una velocidad tal y en lugares tales que la conversión es completa en el punto del circuito en que se esta retirando parte de la solución para su tratamiento. Estos materiales se introducen separadamente con el fin de disminuir el riesgo de que se forme una fase gaseosa en la que hay presente cloro, así como la olefina. En efecto, se sabía ya que el contacto de la olefina con cloro libre en la fase gaseosa tenía que evitarse al máximo posible, ya que esto origina inevitablemente la aparición de la reacción de adición indeseable de cloro al doble enlace de la olefina. El recurso que, de acuerdo con la patente británica mencionada, se emplea para este fin; no se considera como novedad en si mismo. Sin embargo, para evitar la necesidad de operar con soluciones muy diluidas, se propone un nuevo recurso, a saber, realizar la formación de la clorhidrina en volúmenes de solución respectivamente adaptados al grado de solubilidad de los gases reaccionantes. Dicho claramente, esto significa que se deja que el cloro se disuelva por completo y, como se supone evidentemente, que reaccione también, de modo prácticamente completo, con el agua, formando ácido hipocloroso, antes de introducir la olefina en una nueva zona del circuito y de que se haga reaccionar con el ácido hipocloroso presente en la solución. Este procedimiento puede realizarse en un aparato que consta de una cámara de reacción sobre la cual



hay una ramificación de un circuito lateral tubular provisto de una salida para el producto acabado, una entrada de agua y una entrada de cloro.

Hay que advertir que esta patente británica no explica la conveniencia de evitar por completo la formación de una fase gaseosa separada. Unicamente explica que la presencia de cloro gaseoso libre y su contacto con olefina en la fase gaseosa debe evitarse pero, como es natural, no se pensaba que la presencia de olefina gaseosa libre en contacto con un líquido que contuviera cloro disuelto fuese perjudicial. Así, pues, el aparato del dibujo que se adjunta a la mencionada patente muestra un escape para gases.

El procedimiento de la patente británica 450.372 ha resultado satisfactorio, de acuerdo con la patente británica posterior 739.171, para la preparación de etilenclorhidrina, pero no tan bueno cuando se parte de olefinas más altas, incluyendo propileno. En este caso, los rendimientos obtenidos no pasaron de 70-75%, aproximadamente. Esto se atribuye al hecho de que, con etileno, a diferencia de con las olefinas más altas, no se necesitan recursos mecánicos enérgicos para la dispersión de la olefina, en el medio de reacción. Ahora, de acuerdo con la patente británica 738.171, puede resolverse este problema de dilución en el caso del propileno, empleando dos zonas de reacción distintas para la reacción 1 y la 2 (es decir, 2a y/o 2b) de la serie anterior respectivamente. Además, hay que tener cuidado de evitar cualquier formación de una fase líquida separada de los subproductos clorados. Al parecer, esto se ha encontrado ya que era necesario en el caso del etileno, pero se pensó que se necesitaba de modo todavía más imperativo con olefinas más



altas, ya que una tal fase líquida separada podría complicar aún más el problema de la obtención de una dispersión suficiente. Como es natural, es lógico esperar que el propileno y el cloro, cuando están ambos disueltos en una tal fase líquida separada, darán la reacción secundaria indeseable de adición de cloro al doble enlace lo mismo que en una fase gaseosa. Ahora, en principio, puede evitarse la formación de una fase líquida separada, de acuerdo con la patente británica 738.171, eliminando estos subproductos en la fase vapor, bien sea trabajando a temperaturas suficientemente altas que, sin embargo, favorecen la cloración por sustitución, o bien, empleando suficiente exceso de olefina o gas inerte que actúa como diluyente. Este último método es el que se prefiere, con mucho, y, por esta razón, se ha incorporado en el procedimiento recomendado en la mencionada patente británica misma. En este procedimiento, se usa como alimentación un gas que contiene propileno, y se introduce en tal cantidad que se consume en la reacción el 50 % en volumen, como máximo. El gas actúa como diluyente del propileno, puede ser el mismo propileno, introducido en exceso en comparación con el cloro, o un hidrocarburo parafínico, tal como etano, propano, los butanos que corrientemente acompañan al propileno en la fracción de "gases de petróleo licuados" que es rica en esta olefina, u otro gas cualquiera inerte bajo las condiciones de reacción, por ejemplo, metano, hidrógeno o nitrógeno.

Las condiciones operatorias que, de acuerdo con la patente británica 738.171, se necesitan para una conversión satisfactoria de propileno en propilenclorhidrina, se consiguen en un aparato que comprende dos zonas de reacción distintas superpuestas; la inferior, para disolver el cloro en la



solución, y la superior, para hacer reaccionar la solución
clorada con el propileno. Como la zona superior, está conec-
tada, por medio de un tubo, por la parte alta, con el fondo
de la zona inferior, se puede crear una recirculación auto-
mática sencilla, todo lo intensa que se desee, entre las zo-
nas superior e inferior, como consecuencia de la fuerza as-
censional del cloro y el propileno introducidos, y de las
diferentes densidades de la dispersión gaseosa en las zonas
de reacción, por una parte, y del líquido en la tubería de
recirculación, por otra. Se ha señalado que el empleo de es-
te aparato permite gastar la totalidad del cloro introducido.
Se supone que el cloro se convierte completamente en ácido
hipoclorítico en la zona de reacción inferior. En la zona de
reacción superior, el ácido hipoclorítico actúa sobre el pro-
pileno introducido en la misma.

Evidentemente, el procedimiento de la patente britá-
nica 738.171, implica la presencia en la vasija de reacción
de una fase gaseosa separada como característica esencial.
Así, pues, es preciso dejar escapar continuamente por la par-
te superior del reactor una corriente gaseosa constituida por
propileno que no ha reaccionado y/o un gas inerte. Puede su-
ponerse, aunque esto no se manifiesta explícitamente en la
patente, que todas las cantidades de subproductos eventual-
mente formados, particularmente el 1,2-dicloropropano resul-
tante de la adición de cloro a propileno, sean arrastrados
por esta corriente gaseosa. Por tanto, los subproductos se
están eliminado continuamente del líquido recirculante, de
manera que no hay peligro de que se esté formando una fase
orgánica líquida separada.

El funcionamiento económico del procedimiento de la



patente británica 738.171, exige trabajar los gases retirados del sistema de manera que se les haga adecuados para una reutilización. Sin embargo, el equipo que se necesita para la purificación y para la compresión de los gases que se quieren hacer recircular es complicado y caro. Otro inconveniente del procedimiento reside en el hecho de que el líquido están en íntimo contacto con una fase gaseosa, al menos en parte del circuito. Como la reacción 1) de la serie arriba indicada conduce a un equilibrio, tiene que haber presente algo de cloro libre, por lo menos, en el líquido, y poder escapar del mismo a la fase gaseosa. Allí el cloro reaccionará inmediatamente con la olefina para dar un producto de adición diclorado, ya que esta reacción de adición tiene tendencia a transcurrir con mucha rapidez en fase gaseosa.

El procedimiento mejorado de acuerdo con el presente invento se basa en la idea que la formación de una fase gaseosa debe evitarse, así como también la formación de una fase líquida orgánica separada.

El procedimiento del invento utiliza el método operativo fundamental conocido ya en las técnicas seguidas antes de ahora, descritas arriba, puesto que se hace recircular continuamente una solución acuosa de la clorhidrina, retirándose continuamente del circuito parte de esta solución, introduciendo agua de compensación por otro punto del circuito, e introduciendo separadamente, en puntos adecuados del circuito, el compuesto olefínico, en particular un hidrocarburo alifático monoclefinico, tal como por ejemplo, etileno o propileno, y cloro. Sin embargo de acuerdo con el invento, se añaden el compuesto olefínico así como el cloro, a la fase líquida, a una tal velocidad y en tales condiciones que se disuelven



prácticamente de modo inmediato, y no se forma en grado sustancial ninguna segunda fase, ni líquida ni gaseosa. Además, de acuerdo con el invento, se introducen cloro y el compuesto olefínico en el sistema, en cantidades sustancialmente equimolares, debiendo tener este último un grado de pureza de 95%, en volúmen, por lo menos. Dicho con otras palabras, la alimentación que comprende el compuesto olefínico no contiene más de 5% en volúmen de material diluyente, ni se añade en exceso sustancial con respecto al cloro.

5
10 Así, pues, el procedimiento del presente invento se diferencia claramente de los procedimientos de las patentes británicas 450.372 y 738.171. En ninguno de estos procedimientos conocidos está el circuito lleno de modo sustancialmente completo con una sola fase líquida, que sea de naturaleza predominantemente acuosa, como sucede en el procedimiento del presente invento. Además, el aspecto que caracteriza al
15 procedimiento de acuerdo con la patente británica 738.171, que hasta ahora no se ha mencionado, y que consiste en que hay que producir una solución de cloro de 15% de saturación, por lo menos, en el punto por donde el cloro entra en el reactor, difícilmente es compatible con la condición esencial del presente invento de que hay que añadir el compuesto olefínico a la fase líquida a una velocidad tal que se disuelva sustancialmente de modo inmediato. Esta condición podría satisfacerse en la práctica únicamente si se añadiese cloro en
20 exceso, pero, entonces, esto se opondría a otra condición esencial del presente invento. En el procedimiento de la patente británica 738.171, se introduce una gran proporción de exceso de propileno y/o material diluyente, mientras que, de acuerdo con el invento, puede introducirse, a lo sumo, 5% en
25
30



volumen de material contaminante junto con el propileno u otro compuesto olefínico, siendo la cantidad total de dicho propileno u otro compuesto olefínico cargado en el sistema durante cualquier lapso de tiempo, sustancialmente equimolar a la cantidad del cloro alimentado al sistema durante el mismo tiempo o lapso de tiempo.

El procedimiento del invento se diferencia, además, de los de las dos patentes británicas en su realización preferida. Esta consiste en el empleo de una pluralidad de circuitos, en su realización preferida, en serie con concentraciones progresivamente crecientes de la solución de clorhidrina, en lugar de solamente un circuito simple. Las concentraciones de las soluciones de clorhidrina en todo el circuito menos en el último pueden mantenerse inferiores que las de un circuito simple, en el que, necesariamente, la concentración está determinada por la concentración de clorhidrina deseada en la corriente de producto. Sin embargo, este caso sucede sólo con respecto al último circuito cuando se emplea una pluralidad de circuitos. Realizándose así la reacción en dos o más fases, se rebaja aún más la formación de subproductos, especialmente cloroéteres, ya que las reacciones secundarias por las que se forman estos subproductos, son favorecidas por una elevada concentración de clorhidrina y contrarrestadas por una concentración baja de clorhidrina.

En relación con esta realización preferida del invento, hay que advertir que se conoce en sí misma la manera de realizar la clorhidrinización de compuestos olefínicos en una pluralidad de fases. A este respecto, deben mencionarse las patentes americanas 2.714.123; 2.769,845 y 2.902.519.

Los procedimientos de las patentes americanas 2.769.845



y 2.902.519 se diferencian ambos netamente del procedimiento del presente invento en que hay una fase gaseosa en los reactores además de la fase líquida.

5
En el procedimiento de la patente americana 2.769.845, que tiende principalmente a la producción de etilenclorhidrina a partir de etileno, se introduce alimentación olefínica fresca en el circuito del que se retira la corriente de producto, se emplea exceso de gas procedente de este circuito en el ciclo previo, y así sucesivamente, si hay más de dos
10 ciclos. Por tanto, las direcciones del flujo de gas y del líquido, respectivamente, de una fase a otra, son opuestas. Además, el líquido de reacción se lava con una corriente de gas inerte entre las fases para eliminar dicloruro de etileno. Esto sugiere que aparte, de la fase gaseosa separada en
15 los reactores, hay también una fase líquida orgánica separada, no evitándose suficientemente la formación de dicloruro de etileno.

En el procedimiento de la patente americana 2.902.519, que tiende principalmente a la producción de diclorhidrina a
20 partir de cloruro de alilo, hay ciertamente una fase líquida orgánica separada, así como una fase gaseosa separada. La primera se denomina generalmente en la Memoria descriptiva "subproducto aceitoso", habiéndose proporcionado medios para retirarla del fondo de cada uno de los circuitos. Como de
25 costumbre, el gas se deja salir por la parte superior de los circuitos y se emplea también para mantener la circulación del líquido por medio de la denominada "ascensión gaseosa".

El procedimiento de la patente americana 2.714.123, tiende exclusivamente a la producción de diclorhidrina a partir de cloruro de alilo, pero el equipo del tipo esquemática-
30



mente representado en la figura 3 de la mencionada patente se adapta también perfectamente para uso en la realización del procedimiento del presente invento.

5 En esta patente, se señala, la existencia de pérdidas debidas a la presencia de una fase líquida orgánica separada, pero no se encuentra ninguna sugerión sobre la conveniencia o la posibilidad de evitar por completo la formación de una tal fase. Se señala que se sabe que pueden reducirse las pérdidas por subproducto de fase orgánica manteniendo la
10 porción de la mezcla de reacción que contiene cloruro de alilo sin reaccionar y cloro todo lo libre de cualquier fase orgánica que sea posible, y la práctica seguida ha sido la de emplear un sistema de recirculación en el que el efluente de la cámara de reacción se conduce a un tanque de sedimentación desde donde se retira como fondos la fase orgánica. Desde la capa acuosa que sobrenada, se retira continuamente una corriente de producto, que se devuelve a la cámara de reacción después de haber añadido cantidades de compensación de los reaccionantes y de agua. Sin embargo, se hace alusión
15 también al método de la patente americana 2.714.121, que consiste en mantener la fase orgánica en un estado muy disperso, por lo menos en la parte del sistema en que tiene lugar la reacción entre cloruro de alilo y cloro.

25 En el sistema de la patente americana 2.714.123, no hay presente fase gaseosa, pero esto se debe sencillamente al hecho de que el cloruro de alilo es un líquido que, lógicamente refrena de la introducción de cualquier otro gas a parte de clor, que, como es natural, se disuelve fácilmente en las fases líquidas presentes.

30 El presente invento se basa esencialmente en el hallaz-



go sorprendente de que puede obtenerse una solución de clorhidrina con una concentración satisfactoriamente alta al mismo tiempo que se evita prácticamente por completo la formación de una fase orgánica líquida separada y de una fase gaseosa. Las pérdidas debidas a la formación de subproductos pueden, pues, evitarse de modo más eficaz, mientras el procedimiento sigue interesante desde el punto de vista económico para uso en escala industrial.

5
10 Otra característica notable del procedimiento del invento es que no se observa ninguna formación apreciable de burbujas gaseosas ni tampoco cavitación en las bombas, que mantienen la circulación del líquido, ni siquiera cuando se emplean como materiales de partida compuestos olefínicos que tienen una volatilidad mucho mayor y una solubilidad mucho menor que el cloruro de alilo, por ejemplo tal como el propileno preferido.

15 Así, pues, el invento proporciona un procedimiento muy completo y conveniente en el que se han suprimido del todo los complicados recursos que hasta ahora se consideraban esenciales para la supresión de las reacciones secundarias, especialmente en la conversión de olefinas con más de 20 dos átomos de carbono. A pesar de esto, el procedimiento del invento da rendimientos muy elevados de las clorhidrinas deseadas.

25 Cuando se emplean hidrocarburos alifáticos monoolefínicos, tal como etileno y, especialmente, propileno, como materiales de partida en el procedimiento del invento, conviene que el grado de pureza sea por lo menos 98% en volumen. Se han obtenido muy buenos resultados, por ejemplo, con propileno de 99 % de pureza en volumen, estando constituido el 30



resto por propano y etileno.

Como regla general, el compuesto olefínico se introduce en el sistema en la forma que normalmente tiene a la temperatura y presión de reacción, es decir, en la forma gaseosa, cuando se trata de etileno y propileno. Sin embargo, está incluida dentro del alcance del invento la introducción del compuesto olefínico en estado líquido, aunque esto puede implicar el que la presión tenga que ser notablemente mayor y/o la temperatura notablemente menor que en el reactor. Se comprenderá que no es nunca necesario que la presión y la temperatura del compuesto olefínico según se introduce, sean exactamente iguales a la temperatura y presión que prevalecen en el reactor.

La relación ponderal de las cantidades de compuesto olefínico y de agua, respectivamente, cargadas en el sistema de reacción por unidad de tiempo, se mantiene preferiblemente entre los límites de 0,005 y 0,05.

De acuerdo con el invento, el compuesto olefínico y el cloro se introducen en el sistema de reacción en cantidades sustancialmente equimolares. Cuando se emplea una pluralidad de circuitos, esta condición, debe satisfacerse para cada una de los circuitos considerados por separado. Dicho con más exactitud, la expresión "equimolar" significa que el exceso del compuesto olefínico no debe pasar de 3% molar, y el exceso de cloro no debe ser mayor de 0,5 % molar. Cuando se emplea propileno que tiene un grado de pureza inferior a 99 % en volumen, se recomienda apartarse menos de la relación equimolar que lo indicado por las cifras de tolerancia que acaban de mencionar.

En el procedimiento del invento, puede introducirse



cloro de compensación, bien sea en un punto que, en la dirección de flujo del líquido circulante en el circuito, está antes del punto en que se introduce el compuesto olefínico, o en un punto que, en el mismo sentido, está después del punto de introducción del compuesto olefínico. Si hay una ligera preferencia, es para este último método más que para el primero. En las Memorias descriptivas de las patentes británicas mencionadas arriba, hay, sin embargo una marcada preferencia por la introducción de cloro primeramente en la dirección de flujo. Frecuentemente, conviene premezclar el compuesto olefínico con agua de compensación, cuando hay que introducir en un circuito agua de compensación, y alimentar la mezcla resultante del compuesto olefínico y agua en el líquido circulante en el circuito en cuestión.

En general, no tiene objeto, en la realización preferida del procedimiento del invento, aumentar el número de circuitos a más de seis, de manera que, normalmente, en esta realización preferida del procedimiento, el número de circuitos es un entero comprendido entre los límites de 2 a 6, ambos inclusivos. Preferiblemente, todo el agua necesaria se carga en el primer circuito solamente. La concentración de clorhidrina en el último circuito donde es máxima, debe ser, preferiblemente, a lo sumo 5% en peso cuando se emplea propileno como material de partida. En este caso, la concentración en el primer circuito está comprendida, preferiblemente, entre los límites de 0,9% y 1,8% en peso. Cuando se usan n ciclos, la concentración en el primer ciclo no debe exceder, preferiblemente, en más de 25% de la concentración en el último circuito dividido por n . Es muy conveniente mantener en los circuitos una alta velocidad de flujo del líquido,



es decir, una velocidad de flujo que sea, por ejemplo, de más de 2,5 m/seg., preferiblemente entre los límites de 4 y 7m./seg. El tiempo de residencia total, que puede calcularse dividiendo la capacidad de retención del sistema por la cantidad de líquido retirado del último circuito por minuto, está comprendido, preferiblemente, entre 0,5 y 10 minutos, aunque pueden obtenerse también buenos resultados con tiempos de residencia mayores o menores. Los tiempos de residencia óptimos están comprendidos entre 1,5 y 2,5 minutos.

10 El procedimiento puede ponerse en práctica a presión inferior a la atmosférica, a presión atmosférica o superior a ésta, pero, generalmente, se prefieren presiones mayores que la atmosférica porque aumentan la proporción de olefina que puede disolverse en el líquido acuoso. Son presiones adecuadas las comprendidas, por ejemplo, entre los límites de 1 y 30 atm.abs. Sin embargo, se prefieren presiones comprendidas desde 2 hasta 9 atm.abs., y, más preferidas todavía, son las presiones de aproximadamente 3 atm.abs.

20 La temperatura de reacción puede variar también dentro de amplios límites. En general, darán buenos resultados las temperaturas comprendidas entre 0° C., y 90° C. Sin embargo, son preferibles temperaturas entre 20 y 50° C., ya que a temperaturas por encima de 50° C., la solubilidad de la olefina en el líquido circulante tiende a hacerse indebidamente
25 baja y a temperaturas por debajo de 20° C., la solubilidad de los subproductos disminuye hasta un nivel inconvenientemente bajo. Las que más se prefieren son las temperaturas entre 30° C. y 40° C.

30 El dibujo adjunto representa esquemáticamente un sistema en el que puede ponerse en práctica convenientemente el



procedimiento del invento.

En un primer circuito I, que comprende la bomba 2, se mezclan la olefina y el agua, suministradas por las tuberías 3 y 4, respectivamente, y se introducen juntas por a en la solución de la clorhidrina que circula en el circuito, representándose en el dibujo, por medio de flechas, la dirección de flujo. Se introduce cloro por b, y se retira, continuamente por c una parte de la mezcla, del primer circuito 1, y se hace pasar a un segundo circuito 5 que comprende la bomba 6. La solución retirada del circuito 1 se introduce continuamente en el segundo circuito 5, junto con una nueva porción de la olefina, en el lugar marcado por a'. La dirección de flujo de la solución de clorhidrina más concentrada que circula por el segundo circuito 5 se representa también en el dibujo por medio de flechas. Se suministra una nueva cantidad de cloro por b', y, por c', se retira continuamente una porción de la mezcla de reacción.

Se comprenderá evidentemente que, aunque sólo se representan en el dibujo dos circuitos, puede ampliarse el sistema, si se desea, añadiendo uno o más circuitos. Esto puede ser conveniente porque la concentración promedia de las soluciones de clorhidrina circulantes se reduce aún más, lo cual puede conducir a una supresión todavía más eficaz de reacciones secundarias en la fase acuosa.

El invento puede ilustrarse por el siguiente ejemplo, en el que las partes en volumen guardan la misma relación con las partes en peso que el litro con el kilogramo. El ejemplo no debe interpretarse en un sentido limitativo. Toda clase de variantes comprendidas dentro del alcance del invento serán obvias para los expertos en esta técnica.



EJEMPLO

Se transformó propileno en propilenclorhidrina empleando un sistema sustancialmente como se indica en el dibujo adjunto. Cada uno de los circuitos de este sistema tenía una capacidad de 100 partes en volumen, y la velocidad de flujo en ambos circuitos era 6 m/seg. La temperatura en el sistema variaba entre los límites de 30 y 40° C. La presión era aproximadamente 3 atm. absolutas, y el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el sistema total alcanzó 2 minutos, aproximadamente.

Como material de partida se empleó propileno que tenía una pureza de 99,3 %, en volumen, siendo los únicos contaminantes de alguna importancia propano (0,55% en volumen) y etileno (0,05% en volumen). El propileno se cargó en el primero y el segundo circuito en cantidades de 33 y 23 partes en peso, por hora, respectivamente. Se cargó también cloro en cada uno de los dos circuitos en cantidades equimolares con respecto a las del propileno añadido. Se introdujo agua en el primer circuito solamente, y en una cantidad de 6.200 partes en volumen por hora.

En estas condiciones, la concentración de la solución de clorhidrina en el primer circuito fué 1,1% en peso y en el segundo circuito 1,9% en peso. La conversión total de propileno cargado en el sistema a propileno-clorhidrina alcanzó 93%, que fué el rendimiento de la clorhidrina obtenido expresado como porcentaje del teórico.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 2 de Abril de 1962, bajo el número 276.687, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto

sobre Propiedad Industrial.



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de una clorhidrina a base de un compuesto olefínico, cloro y agua, utilizando un método operativo con arreglo al cual se devuelve y hace circular de nuevo continuamente una solución acuosa de la clorhidrina, siendo continuamente retirada parte de esta solución y continuamente introducida agua de reposición en algún otro punto, mientras el compuesto olefínico (de preferencia un hidrocarburo alifático monoolefínico tal como, por ejemplo, etileno o propileno) y el cloro se introducen por separado en el sistema de circulación en
15 lugares adecuados; caracterizado dicho procedimiento por el hecho de que el compuesto olefínico, así como el cloro, se agregan a la fase líquida a una velocidad o caudal y en condiciones tales que se disuelven de un modo esencialmente inmediato, y no se forma en grado apreciable segunda fase alguna, ya sea gaseosa o líquida; y por el de que el cloro y
20 el compuesto olefínico se introducen en el sistema en proporciones esencialmente equimolares tal como se define en lo que antecede, teniendo el compuesto olefínico un grado de pureza de al menos 95% en volumen.

30 2.- El procedimiento del punto 1, caracterizado por



el empleo, como material inicial, de un hidrocarburo alifático monoolefínico tal como el etileno y, en especial, el propileno.

50 3.- El procedimiento del punto 2, caracterizado por el hecho de que el grado de pureza del hidrocarburo alifático monoolefínico es de al menos 98% en volumen.

4.- El procedimiento del punto 3, caracterizado por el empleo, con material inicial, de propileno de 99% en volumen de pureza, consistiendo el resto en propano y etileno.

10 5.- El procedimiento de cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que el compuesto olefínico es introducido en el sistema en la forma que tiene normalmente a la temperatura y presión de reacción.

15 6.- El procedimiento del punto 5, caracterizado por el hecho de introducirse el etileno o propileno en forma gaseosa.

20 7.- El procedimiento de cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que la relación en peso de las cantidades de compuesto olefínico y de agua, respectivamente, llevadas al sistema de reacción por unidad de tiempo, está comprendida entre 0,005 y 0,05.

25 8.- El procedimiento de cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por introducirse el cloro en el sistema de circulación por uno o más puntos que, en el sentido de circulación del líquido, vienen detrás de un punto de introducción del compuesto olefínico.

30 9.- El procedimiento de cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que, cuando en un circuito se va a introducir agua de reposición, el compuesto olefínico a introducir también en dicho circuito se mezcla



previamente con dicha agua de reposición, y la mezcla de compuesto olefínico y agua resultante es llevada al líquido que circula en el circuito en cuestión.

10.- El procedimiento de cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que la presión del sistema de circulación es superatmosférica.

11.- El procedimiento del punto 10, caracterizado por el hecho de que la presión está comprendida entre los límites de 1 a 30 ata (atmósferas absolutas), no incluidos estos límites.

12.- El procedimiento del punto 11, caracterizado por el hecho de que la presión está comprendida entre 2 y 9 ata y, de preferencia, es aproximadamente igual a 3 ata.

13.- El procedimiento de cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que la temperatura de reacción está comprendida entre los límites de 0° C a 90° C.

14.- El procedimiento del punto 13, caracterizado por el hecho de que la temperatura de reacción está comprendida entre 20° C y 50° C.

15.- El procedimiento del punto 14, caracterizado por el hecho de que la temperatura de reacción se mantiene entre 30° C y 40° C.

16.- El procedimiento de cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el empleo de una pluralidad de circuitos en serie con concentraciones progresivamente crecientes de la solución de clorhidrina, introduciéndose el cloro y el compuesto olefínico en proporciones esencialmente equimolares, tal como se define en lo que antecede, en cada uno de los circuitos.



17.- El procedimiento del punto 16, caracterizado por el hecho de que el número de circuitos es un entero comprendido entre 2 y 5, ambos límites inclusive.

18.- El procedimiento del punto 16 ó 17, caracterizado por el hecho de que toda el agua necesaria se lleva al primer circuito solamente.

10 19.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 16 a 18, caracterizado por el hecho de que cuando se utilizan n circuitos la concentración de la clorhidrina en el primer circuito es a lo sumo un 25% mayor que $1/n$ de la concentración en el último circuito.

15 20.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 16 a 19, caracterizado por el hecho de utilizarse el propileno como material inicial, y de que la concentración de la solución de clorhidrina en el último circuito no excede del 5%.

20 21.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 16 a 20, caracterizado por el hecho de utilizarse el propileno como material inicial, y de que la concentración de la solución de clorhidrina en el primer circuito está comprendida entre los límites de 0,9 a 1,3%.

22.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 15 a 21, caracterizado por el hecho de mantenerse en los circuitos una elevada velocidad de circulación del líquido.

25 23.- El procedimiento del punto 22, caracterizado por el hecho de que la velocidad de circulación excede de 2,5 m/seg.

24.- El procedimiento del punto 23, caracterizado por el hecho de que la velocidad de circulación está comprendida entre los límites de 4 a 7 m/seg.

30 25.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 16

285650



a 24, caracterizado por el hecho de que el tiempo total de residencia está comprendido entre los límites de 0,5 a 10 minutos.

25.- El procedimiento del punto 25, caracterizado por el hecho de que el tiempo de residencia está comprendido entre 1,5 y 2,5 minutos.

27.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de una clorhidrina.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

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

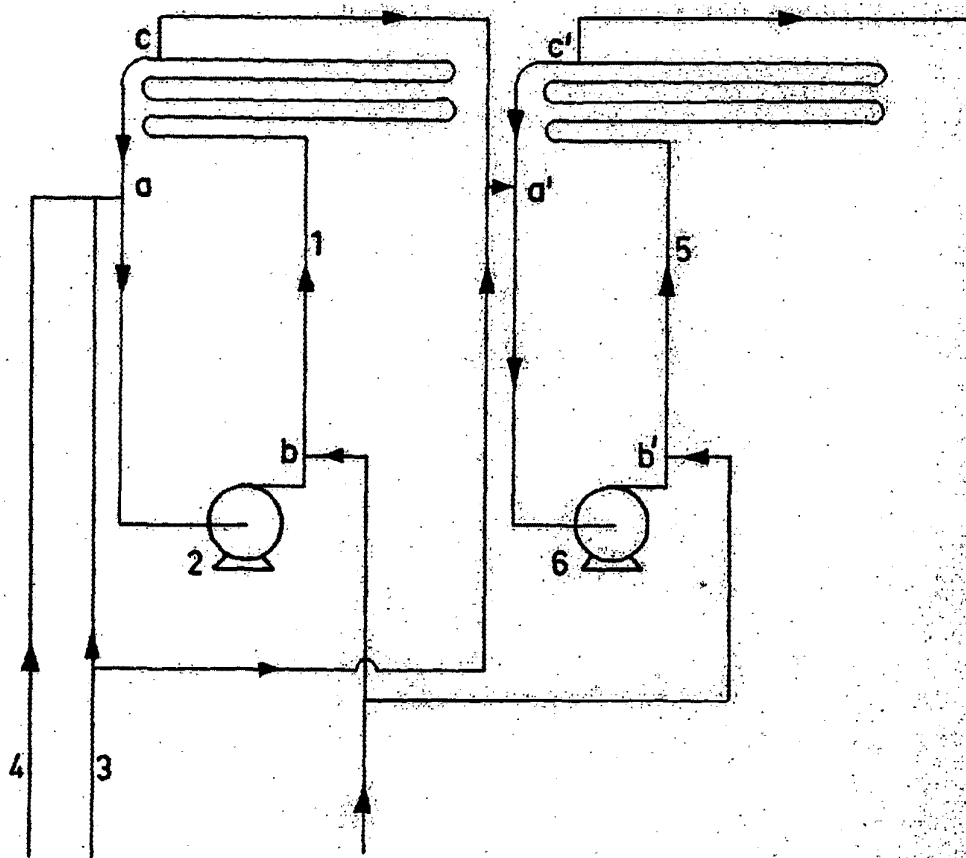
Madrid, 4 JUN. 1963

P. A. *[Handwritten signature]*
Alcalde de Madrid

286650



286650



Handwritten signature or text at the bottom right.