



289326

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 25 de Junio de 1963, con el número 289.326

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROHALOGENACION DE HALUROS DE HIDROCARBUROS"

-----  
La presente invención se refiere a un procedimiento y unos catalizadores para la deshidrohalogenación de haluros de hidrocarburos, con formación de sus correspondientes olefinas.

5           Se han expuesto en la literatura diversos procedimientos para introducir insaturación en compuestos orgánicos. Uno de los más importantes es la deshidrohalogenación, según la cual un hidrocarburo halogenado se trata en forma tal que se consigue el desprendimiento del halógeno, que arrastra consigo un hidrógeno de un átomo de  
10



carbono adyacente. Así, el resultado global es la formación de un doble enlace en la molécula del hidrocarburo, con producción de una molécula de ácido halogenado.

5 En muchos casos esta reacción puede iniciarse térmicamente. Así, una calefacción a temperatura elevada es con frecuencia suficiente para que el haluro de hidrógeno se desprenda de la molécula en cuestión. Sin embargo, para mayor facilidad, con objeto de trabajar a temperaturas más bajas con tiempos de reacción más cortos, y para evitar mejor las reacciones secundarias indeseables, se emplean frecuentemente catalizadores de deshidrohalogenación. Tales catalizadores promueven la reacción, en cuanto que éste tiene lugar de forma más completa, en un período de tiempo menor, y frecuentemente a menor temperatura. Ha sido expuesto en la literatura un cierto número de estos catalizadores, tales como metales, sales metálicas, y otros compuestos que contienen materiales refractarios, arcillas, aleaciones y similares.

15 Los métodos descritos hasta la fecha para convertir en olefinas los compuestos halogenados orgánicos comprenden generalmente una deshidrohalogenación, ya sea en fase vapor o líquida, con o sin una diversidad de catalizadores. Frecuentemente, las reacciones en fase vapor no son satisfactorias, debido a las reacciones secundarias que tienen lugar a las elevadas temperaturas necesarias. Se sabe que algunos catalizadores de deshidrohalogenación ya conocidos, como, por ejemplo, las sales metálicas, originan reagrupaciones, isomerizaciones, e incluso degradación de los hidrocarburos a los que pudieran aplicarse.

30 Se presente, sin embargo, un problema cuando el



haluro de hidrocarburo que se desea deshidrohalogenar no está presente como compuesto puro, sino en una mezcla de compuestos halogenados, que puede incluir haluros primarios, secundarios y terciarios, es decir, compuestos que contienen átomos de halógeno unidos a átomos de carbono primarios, secundarios y terciarios. Esta es la situación que se encuentra, por ejemplo, cuando la deshidrohalogenación se realiza como medio de separación de uno o más componentes. Los compuestos olefínicos resultantes hierven, generalmente, a temperatura más baja, pudiendo así ser eliminados por destilación fraccionada. Generalmente se eligen las condiciones de forma que se obtengan olefinas producidas por uno solo de los haluros, como, por ejemplo, de la deshidrohalogenación de los haluros terciarios exclusivamente.

Si bien suele ser cierto que los haluros terciarios se deshidrohalogenan con mayor facilidad que los haluros secundarios, y estos dos con mayor facilidad que los haluros primarios, cuando se deshidrohalogenan mezclas de haluros terciarios, secundarios o primarios es, de todas formas, difícil de evitar la obtención de una mezcla substancial de olefina, independientemente del grado de drasticidad de las condiciones.

El negro de humo activo y el carbón activo han sido útiles durante largo tiempo para la purificación de líquidos, adsorción de gases nocivos, descoloración, desodorización, purificación de aguas, regeneración de disolventes, separación y recuperación de mezclas, y como soportes de catalizadores. Se preparan a partir de una diversidad de materias primas, tales como bagazo, huesos, osamenta

289320



ras de coco, zuros, cascarillas de semilla de algodón,  
huesos de frutas, lignina, lignito, cáscaras de nuez, tur  
ba, petróleo, coque y serrín. Tras una carbonización ini  
cial, tal como una calefacción a unos 600°C en ausencia de  
5 aire, el material carbonizado se activa por cualquiera de  
una diversidad de métodos tales como calefacción prolonga  
da, adición de sales seguida de calefacción y lixiviación  
de las sales, tratamiento a temperaturas elevadas con, por  
ejemplo, CO<sub>2</sub>, vapor de agua, cloro, bióxido de azufre o  
10 ácido fosfórico, y tratamiento con productos químicos que  
dan lugar a una acción corrosiva, tal como sosa cáustica,  
sulfuro potásico y tiocianato potásico.

Las técnicas anteriores a la presente invención  
han sugerido que los materiales carbonosos disponibles  
15 comercialmente, tales como carbón o carbono activo, pue  
den ser adecuados como catalizadores en las reacciones  
de deshidrohalogenación. Sin embargo, se ha encontrado  
que los materiales carbonosos preparados de tal forma que  
sean muy adecuados para aplicaciones de adsorción, no son  
20 necesariamente adecuados para tal uso catalítico, en par  
ticular para la deshidrohalogenación selectiva. En reali  
dad, la solicitante ha encontrado que la mayoría de las  
variedades de carbono o carbón activado en la forma nor  
mal, presentan poca o ninguna actividad para la deshidro  
25 halogenación.

Es un objeto de la presente invención un procedi  
miento para la deshidrohalogenación de compuestos orgáni  
cos halogenados, mediante un tratamiento catalítico.

Es otro objeto de la presente invención un nuevo  
30 catalizador que contiene carbono, para la deshidrohaloge

289326



nación eficiente de hidrocarburos halogenados, substancialmente libre de reacciones secundarias indeseables tales como reagrupaciones e isomerizaciones.

5 Es otro objeto más de la presente invención un procedimiento mediante el cual las mezclas difícilmente separables de haluros de hidrocarburos pueden separarse convirtiendo selectivamente los haluros terciarios, o los terciarios y secundarios, en sus correspondientes compuestos olefínicos, siendo estas olefinas fácilmente separables.

10 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la deshidrohalogenación de haluros de hidrocarburos, en presencia de un catalizador, para formar olefinas a partir de ellos, procedimiento que comprende el poner en contacto un haluro de hidrocarburo deshidrohalogenable, a temperatura elevada, con un material carbono en partículas, activado en la forma normal, que posteriormente ha sido al menos parcialmente oxidado por tratamiento con un gas que contiene oxígeno libre a una temperatura de 300 a 700°C, efectuándose dicho tratamiento de oxidación durante un período de tiempo que varía desde un segundo hasta una hora.

15 Según la presente invención se proporciona también un procedimiento para preparar un catalizador adaptado a la deshidrohalogenación selectiva de haluros de hidrocarburos, que comprende el someter un material carbonoso en partículas, activado en la forma normal, a la acción de un gas que contiene oxígeno libre, a una temperatura de 300 a 700°C, durante un período de tiempo que varía desde un segundo hasta una hora.

239326



El catalizador es selectivo para la deshidrohalogenación de haluros de hidrocarburo terciarios, en presencia de haluros primarios y secundarios, en un intervalo de temperatura de aproximadamente 125 a 200°C; y dicho catalizador es selectivo para la deshidrohalogenación de haluros de hidrocarburo terciarios y secundarios, en presencia de haluros primarios, en un intervalo de temperatura de aproximadamente 225 a 300°C. Los cloruros primarios no son substancialmente afectados hasta que no se alcanzan temperaturas mayores de 300°C. Generalmente, el catalizador objeto de la presente invención es más activo para la deshidrohalogenación, y permite realizar la operación a temperaturas más bajas que los catalizadores descritos anteriormente.

Los catalizadores de deshidrohalogenación empleados según la presente invención se preparan a partir de un carbono activado en la forma normal, y se hacen particularmente activos para los propósitos de la presente invención mediante un tratamiento oxidante en aire, a elevada temperatura. Desde luego, el carbono puede ser afectado favorablemente por el contacto con aire en semejante forma incluso a temperatura baja, como la temperatura ambiente, pero la acción, que puede suponerse requiere meses o años, es demasiado lenta para ser conveniente. Es, pues, más conveniente realizar el tratamiento oxidante a temperaturas mayores de aproximadamente 300°C, y preferiblemente a temperaturas de 500-700°C. A estas temperaturas superiores, la duración del tratamiento variará entre aproximadamente un segundo y una hora, y es preferiblemente de uno a quince minutos. Generalmente, durante el trata-



5 miento tienen lugar algunas pérdidas de carbono, de menor importancia. Si así se desea, el aire empleado para el tratamiento oxidante puede diluirse con gases inertes, para controlar mejor el tratamiento y para hacer mínimas las pérdidas por combustión.

10 El tamaño de partícula del carbono oxidado y activado puede variar en un margen muy amplio. Son útiles las partículas de un tamaño menor que el de malla 325 (series U.S.), así como el material granular de un tamaño aproximadamente igual al de malla 6, y tamaños intermedios. El material granular es preferible para reaccionar continuas del tipo de lecho fijo.

15 Además de carbonos activos, el procedimiento de la presente invención puede utilizar también pigmentos de negro de humo. La oxidación del negro de humo en las condiciones anteriormente expuestas, produce también un material catalíticamente activo para la deshidrohalogenación. El tratamiento de activación produce su máximo beneficio con los llamados negros de humo de horno, que se preparan generalmente bajo condiciones reductoras. Por otra parte, los llamados negros de humo de canal se preparan generalmente bajo condiciones oxidantes, por lo que, frecuentemente, presentan alguna actividad catalítica, incluso antes del tratamiento expuesto en la presente invención.

25 La invención es aplicable a la deshidrohalogenación de los hidrocarburos halogenados desde 3 a 18 átomos de carbono, siempre que sea posible el desprendimiento de un átomo de halógeno junto con hidrógeno de un átomo de carbono adyacente, lo que tiene como resultado la formación

30

289326



de una molécula de haluro de hidrógeno, y de una molécula que contiene un doble enlace olefínico. Aunque el procedimiento se aplica principalmente a materiales clorados, puede aplicarse también a materiales bromados, fluorados y yodados. Según el compuesto que ha de ser deshidrohalogenado, y la velocidad de reacción deseada, la temperatura de conversión variará entre 100 y 700°C. Es particularmente aplicable a hidrocarburos monohalogenados, tales como compuestos acíclicos saturados y cíclicos saturados, monoclorados, como alcanos, cicloalcanos y cicloalcanos sustituidos con alcoholos.

Ejemplos de cloruros de hidrocarburo adecuados para ser deshidroclorados mediante el presente procedimiento son: ciclopentilo, etilciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, isopropilo, butilo, amilo, hexilo, heptilo, octilo, dodecilo, tetradecilo, octadecilo, 1-cloro-2,3-dimetilbutano, 2-cloro-2,3-dimetilbutano, y 3-cloro-4,4-dimetilheptano. El procedimiento de la presente invención ofrece un método conveniente para producir olefinas cíclicas de utilidad, como ciclopenteno, metilciclopentenos, ciclohexeno, y metilciclohexenos, a partir de los correspondientes cloruros de alcoholo cíclicos, así como olefinas acíclicas ramificadas y sin ramificar, a partir de los respectivos cloruros de alcoholo acíclicos.

El procedimiento de la presente invención puede realizarse tanto en fase líquida como vapor. Pueden emplearse presiones atmosférica, menor o mayor de la atmosférica. En general, es conveniente acelerar la separación y eliminación del haluro de hidrógeno de la olefina recién generada, para reducir al mínimo la recombinación. Una ope

289326



5

5

5

5

5

5

5

10

10

10

10

15

15

15

15

20

20

20

20

25

25

25

25

30

30

ración en fase líquida, por ejemplo, puede llevarse a cabo en un conjunto tipo destilación, en el que el catalizador y el haluro de hidrocarburo líquido se ponen en contacto y se calientan juntos en un recipiente de destilación, a una temperatura y presión suficiente para que destile la olefina recién formada, quedando retenido el haluro sin convertir. El haluro de hidrógeno gaseoso se absorbe, o se le da salida, después de haber sido separado de la mezcla de reacción. Una operación en fase gaseosa, por ejemplo, puede llevarse a cabo haciendo pasar el haluro orgánico volatilizado a través de un lecho de catalizador, a la velocidad elegida para conseguir el grado de conversión deseado. El material sin convertir puede ser devuelto al ciclo. En operación discontinua, la concentración de catalizador estará generalmente comprendida entre 0,01 a 25 por ciento en peso del haluro. En operación continua, la velocidad espacial horaria del líquido estará normalmente comprendida entre 0,01 a 10 volúmenes de líquido por volumen de catalizador por hora. Sea cual sea la técnica empleada, se puede emplear un gas portador inerte para ayudar al flujo de productos y productos secundarios del sistema reaccionante.

La invención puede aclararse más mediante los siguientes ejemplos:

EJEMPLO I

Una cantidad de 6,1 g de carbón activo granular de base petrolífera (Amend Drug and Chemical Company) se dispuso en un crisol de porcelana sobre una llama de un gas y oxígeno, durante 3 minutos, a 600-700°C, en presen-

289326



cia de aire. Se recuperó una cantidad de 5,8 g de carbón activo oxidado, que resultó ser activo para la deshidrohalogenación.

#### EJEMPLO II

5 Una cantidad de 4,2 g de carbón de coco activo (Amend Drug and Chemical Company), de un tamaño igual al de malla 6-14, se situó en un plato de porcelana y se calentó en presencia de aire, a 600-650°C, según indicación de un termopar situado en el interior del carbón. El tratamiento se prolongó durante 7-8 minutos, durante los cuales la masa adquirió un color rojo cereza y se inflamó varias veces. Se recuperó una cantidad de 3,5 g de carbón activo oxidado, que resultó ser activo como catalizador de deshidrohalogenación.

#### EJEMPLO III

20 Se preparó un aparato de deshidrocloración, consistente en un tubo vertical de Pyrex (diámetro interior, 19 mm; longitud, 32 cm.), que lleva en su centro una cápsula de Pyrex, de un diámetro exterior de 4 mm., para introducir un sistema medidor de temperatura. Para introducir el cloruro de hidrocarburo por la parte superior del tubo, se empleó un aparato medidor. En el punto de adición de cloruro se introducía nitrógeno. La columna contenía un lecho de 3,3 g (9 ml) de carbón activo oxidado (preparado tratando carbón activo Darco, de base lignítica, durante 10 minutos en aire a 600-700°C). El lecho estaba soportado por debajo mediante aproximadamente 5 cm de un relleno graduado de vidrio, y el resto del tubo se llenó

289326



con perlas de vidrio para constituir una zona de precalen-  
tamiento. El tubo reactor se situó verticalmente en un  
horno eléctrico para su calefacción. En la parte infe-  
rior del tubo reactor se dispuso un lavador de 25 ml, su-  
5 mergido en un baño de hielo. Este lavador contenía aproxi-  
madamente 22 ml de una solución de NaOH, a través de la  
cual se hacía pasar el efluente. Esto neutralizaba el ClH  
formado, evitándose de esta forma su recombinación con la  
olefina recientemente formada. Como receptor se conectó  
10 un condensador de hielo seco. Durante la operación, el ma-  
terial halogenado se introducía, midiéndolo, por la parte  
superior de la columna, donde se vaporizaba. El gas porta-  
dor nitrógeno se añadía también en este punto. La mezcla  
reaccionante pasaba en sentido descendente a través del  
15 lecho de catalizador, hasta el lavador, que eliminaba el  
ClH. La olefina se condensaba y recogía en el condensador  
de hielo seco, y el nitrógeno se expulsaba a la atmósfe-  
ra.

Durante un funcionamiento de 138 minutos, a 286 -  
20 294°C, con una velocidad espacial horaria del líquido de  
0,48, se hizo pasar a través de la columna una carga de  
8,73 g de 2,3-dimetilbutano clorado, que fue deshidrohalo-  
genado. Se recuperó una cantidad de 6,98 g del efluente  
deshidrohalogenado. La distribución detallada de los com-  
25 ponentes de la alimentación y del efluente fue la siguien-  
te:

289326

	Alimentación, g (moles)	Efluente, g (moles)
Ligeros diversos	0,690	} 0,4069
2,3-Dimetilbutano	0,619 (0,00719)	
2-Cloro-2,3-dimetilbutano	2,915 (0,0242)	0,507 (0,00420)
1-Cloro-2,3-dimetilbutano	5,217 (0,0425)	3,451 (0,0286)
2,3-Dimetilbuteno-1		0,730 (0,00869)
2,3-Dimetilbuteno-2		1,813 (0,0216)
Metilpentenos		0,0712 (0,00084)

1 12 1

289328





Estos datos muestran un rendimiento en compuestos olefinicos del 45,4 por ciento en cada paso, y un rendimiento final de 89,4 por ciento. Una cantidad relativamente pequeña de la alimentación se reorganizó a metilpentenos, como lo indica la pureza del 97,3 por ciento de las olefinas de 6 átomos de carbono.

En contraste con lo anterior, la deshidrocloración de una alimentación similar a aproximadamente 300°C, bajo condiciones similares, pero usando  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  como catalizador, produjo resultados inferiores. Los 2,3-Dimetilbutenos se encontraron diluidos, con hexenos isoméricos debidos a isomerización de posición. Estos hexenos isoméricos no eran separables por destilación de las olefinas deseadas, y limitaron la pureza de la olefina a un máximo del 92-95 por ciento.

#### EJEMPLO IV

El mismo aparato y catalizador descritos en el ejemplo III se usaron para deshidrohalogenar una carga de cloruros de dodecilo mezclados.

Durante un funcionamiento de 72 minutos a 284 - 293°C, y a una velocidad espacial horaria del líquido de 0,74, se hizo pasar a través del aparato de deshidrocloración una carga de 6,87 g con un contenido de 0,0314 moles de n-dodecano monoclorado. (La carga contenía también 0,414 g de n-dodecano y n-dodecenos accidentalmente presentes, suponiéndose que permanecieron invariables durante el procedimiento). Se recuperó una cantidad de 5,44 g del efluente deshidroclorado; el análisis mostró que el efluente contenía 0,0318 moles de n-dodecanos y 0,00036

250326



moles de cloruros de dodecilo sin reaccionar.

Estos datos indicaron, debido al incremento en olefinas, que el rendimiento por paso era del 93,5 por ciento, y que el rendimiento final era del 94,6 por ciento. Además, la pureza en olefina del efluente era del 98,6 por ciento. La hidrogenación del producto y subsiguiente examen del material saturado no mostró reorganización alguna del esqueleto de los hidrocarburos.

EJEMPLO V

10

Empleando el mismo aparato y catalizador del ejemplo III, y empleando el mismo procedimiento general, una carga de 7,61 g de metilciclohexanos secundarios y terciarios, monoclorados, se convirtió a 222-228°C, con buen rendimiento, a una mezcla de metilciclohexanos y metilciclohexano.

15

EJEMPLO VIA

20

Una cantidad de 0,388 moles-gramo de una mezcla de cloruros de metilciclohexilo, con un contenido del 61 por ciento, equivalente a 0,237 moles, de 1-cloro-1-metilciclohexano, y del 39 por ciento, equivalente a 0,151 moles, de 2-, 3-, y 4-clorometilciclohexanos, se cargó en un recipiente de destilación, sobre el cual se montó una columna de 46 x 1,9 cm, rellena con hélices de vidrio. Se añadieron aproximadamente 0,5 g de carbón de coco (activo para la deshidrohalogenación), de un tamaño igual al de malla 6-14, y se aplicó calor externo al recipiente, para iniciar la reacción. A una temperatura del recipiente de 148,5°C, se empezaron a recoger los productos olefinicos

25

30

28932f



como productos de cabeza, dejándose escapar el cloruro de hidrógeno en forma gaseosa. La reacción y destilación continuaron suavemente hasta que se alcanzó en el recipiente una temperatura de 153-155°C, recogiendo el producto durante este tiempo, de forma continua, a una temperatura de cabeza de 107-110°C. En este momento, el producto de cabeza se redujo notablemente, y, por tanto, se detuvo el funcionamiento. Los resultados del funcionamiento pueden verse en el balance de material (en moles) que se muestra en la siguiente tabla:

289326

	<u>Carga en el recipiente</u>	<u>Destilado</u>	<u>Residuo en el recipiente</u>
1-Cloro-1-metilciclohexano	0,237	0,015	0,012
2-, 3-, 4-Cloro-1-metil- ciclohexanos	0,151		0,151
1-Metilciclohexano		0,171	0,014
Metilenciclohexano		0,005	
3-, 4-Metilciclohexenos		0,002	



289328



Los datos muestran que las olefinas ramificadas (1-Metilciclohexeno y metiléniciclohexano) resultantes de la deshidrocloración del 1-cloro-1-metilciclohexano, constituyeron más del 98 por ciento de las olefinas del destilado. Solo se deshidrocloraron aproximadamente un 1,5 por ciento de los cloruros secundarios, produciendo las olefinas no ramificadas. La cantidad total de olefinas ramificadas producidas indica un rendimiento del 80 por ciento para una conversión del 88 por ciento, o un rendimiento final del 91 por ciento.

Los procedimientos normales de deshidrocloración, empleando catalizadores tales como  $Cl_3Fe$  y  $Cl_2Zn$ , mostraron no ser adecuados cuando se ensayaron bajo condiciones similares. Estos procedimientos experimentaban una importante formación de espuma, que se supuso resultado de las propiedades tensoactivas de productos de condensación de alto peso molecular, originados por reacciones secundarias indeseables, tales como alcoholación. Los procedimientos catalíticos que emplean haluros metálicos no eran, además, esencialmente selectivos.

#### EJEMPLO VII

Este ejemplo ilustra la invención comparando la actividad de un carbón de base petrolífera tratado y sin tratar.

En el aparato adecuado para deshidrocloración en fase líquida (véase Ejemplo VIA), una muestra de 50 g de cloruros de metilciclohexilo, con un contenido de 0,2578 moles de 1-clorometilciclohexano y 0,1191 moles de cloruros de metilciclohexilo secundarios, se puso en contacto

289326



con 0,5 g de carbón de base petrolífera sin tratar (Amend Drug and Chemical Company). Solamente se recogieron 1,5 g de destilado a 110°C, tras un período de 2 1/2 horas, a una temperatura del recipiente de 148-151°C. El análisis del destilado mostró que contenía 1,02 g (0,0107 moles) de olefinas ramificadas (metilenciclohexano y 1-metilciclohexano). Esto representa un rendimiento del 5 por ciento en dichas olefinas, tomando como base el 1-clorometilciclohexano cargado.

Se añadió al recipiente una porción de 0,5 g del mismo carbón, después del tratamiento oxidante de la invención (véase Ejemplo I). Se observó un buen desprendimiento de ClH. En 4 1/2 horas se habían recogido 19,3 g de destilado a 110°C, y había un residuo en el recipiente y una cantidad retenida en la columna de 17,6 g. Un análisis del destilado dio 1,2 g (0,0091 moles) de 1-clorometilciclohexano, 16,53 g (0,1722 moles) de 1-metilciclohexano, 0,17 g (0,0018 moles) de 3- y 4-metilciclohexenos, 1,12 g (0,0117 moles) de metilenciclohexano, y aproximadamente 0,28 g de material sin identificar. El residuo contenía 15,05 g (0,1135 moles) de cloruros de metilciclohexilo secundarios, y 2,55 g (0,0266 moles) de 1-metilciclohexano. El rendimiento total discontinuo en 1-metilciclohexano y metilenciclohexano fue de 21,3 g (0,221 moles), o sea 85,7 por ciento del teórico. El rendimiento en 3- y 4-metilciclohexenos fue solamente del 1,5 por ciento; hubo una recuperación del 95,2 por ciento de cloruros de metilciclohexilo secundarios.

#### EJEMPLO VIC

Este ejemplo presenta la invención con un carbón

289326



de coco, y muestra los efectos beneficiosos del tratamiento de la invención, en comparación con otros tratamientos.

En el mismo aparato anteriormente mostrado, una muestra de 50 g de cloruro (30,0 g-0,233 moles de 1-clorometilciclohexano y 19,1 g-0,144 moles de cloruros de metilciclohexilo secundarios) se puso en contacto con 0,5 g de carbón de coco sin tratar (Amend Drug and Chemical Company), que había sido tratado con oxígeno durante 32 horas a 100°C. El rendimiento en las olefinas deseadas fue solo del 5 por ciento en tres horas. El experimento se repitió con otros 50 g de la misma mezcla de cloruros, pero con 0,5 g de carbón de coco que había sido saturado con agua. No hubo evidencia de deshidrocloración en tres horas a 152°C. Entonces se añadió una muestra de 0,5 g del carbón, que había sido oxidada en la forma descrita en el Ejemplo II. En tres horas a 150°C se recogió un total de 20,9 g de destilado, a 111°C. Hubo 21,2 g de residuo. Se produjo un total de 17,8 g de olefinas ramificadas, lo que equivale a un rendimiento del 79,4 por ciento. Hubo una recuperación de 5,35 g de 1-clorometilciclohexano, lo que llevó el rendimiento final a un 96 por ciento. La recuperación de cloruros secundarios fue de 18,5 g, o sea 96,9 por ciento. El rendimiento en 3- y 4-metilciclohexanos fue solamente de 0,18 g, o sea del 1,3 por ciento.

#### EJEMPLO VII

Este ejemplo muestra las mejoras conseguidas en un carbón de base lignítica mediante el tratamiento de la invención.

Una muestra de carbón activado Darco (base lignít

289326



1

5

10

15

20

25

30

ca) mostró tener cierta actividad tal como fue recibido, pero su eficiencia aumentó mediante el tratamiento oxidante. Cuando se añadieron 0,5 g del carbón a 100 g de cloruros de metilciclohexilo (1-cloro: 68,4 g-0,5157 moles; cloruro secundario: 31,6 g-0,2382 moles) en el aparato anteriormente descrito, la velocidad de producción de CIH fue pequeña. Solamente se obtuvieron 6,8 ml de destilado en tres horas. Se añadieron otros 0,5 g de catalizador, y se recogió un total de 56,8 ml de destilado en un total de 17 horas. Un análisis de los 46,8 g de destilado y de los 33,4 g de residuo mostró que se habían producido 0,461 moles de olefinas ramificadas, lo que equivale a un rendimiento del 89,4 por ciento. La recuperación de isómero 1-cloro llevó el rendimiento final a 94,6 por ciento. El rendimiento en 3- y 4-metilciclohexenos fue del 3 por ciento, y la recuperación de cloruros secundarios fue del 96,7 por ciento. Una muestra de 7,8 g del carbón se calentó durante aproximadamente 10 minutos en un plato abierto de porcelana, hasta alcanzar un color rojo cereza. Hubo una pérdida de peso de 3,3 g. Solamente 0,5 g de este material se emplearon con otros 100 g de la misma mezcla de cloruros. En 5 horas y 40 minutos se recogieron 59 ml (47,9 g) de destilado a 111°C. Hubo 33,3 g de residuo. El rendimiento en olefinas ramificadas fue de 0,486 moles, o sea un 94,2 por ciento del teórico. La recuperación del isómero 1-cloro llevó el rendimiento final a un 98,2 por ciento. Hubo un rendimiento del 2,0 por ciento en 3- y 4-metilciclohexenos, y una recuperación del 96,4 por ciento en cloruros de metilciclohexilo secundarios.

Los procedimientos normales de deshidrocloración,

289326



0-1-1-3

5 empleando catalizadores tales como  $Cl_3Fe$  y  $Cl_2Zn$ , resultaron no ser adecuados cuando se ensayaron bajo condiciones similares. Estos procedimientos experimentaban una importante formación de espuma, que se supuso resultado de las propiedades tensoactivas de productos de condensación de alto peso molecular, originados por reacciones secundarias indeseables, tales como alcoholación. Los procedimientos catalíticos que empleen haluros metálicos no eran, además, esencialmente selectivos.

10

EJEMPLO VII

El mismo aparato del Ejemplo III se empleó de nuevo en este Ejemplo para deshidroclorar una carga de monocloruros de n-dodecilo.

15

Durante un funcionamiento de 2 horas y 10 minutos a 293-298°C fue pasada a través de la columna, y deshidroclorada, una carga de 17,18 g de una mezcla de cloruros de n-dodecilo. (La carga contenía también 1,036 g de n-dodecano y n-dodecenos accidentalmente presentes, suponiéndose que permanecieron invariables durante el procedimiento). Se recuperó una cantidad de 14,27 g de efluente de deshidrocloración. La distribución detallada de los componentes de la alimentación y del efluente fue la siguiente:

20

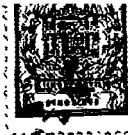
288320

0.000000

	<u>Alimentación, g (moles)</u>	<u>Efluente, g (moles)</u>
n-dodeceno y n-dodeceno accidental	1,036	1,036
Olefina producto		11,836
Cloruros de dodecilo secundarios	13,847 (0,0676)	nada
Cloruros de dodecilo primarios	2,294 (0,0112)	1,389 (0,00682)

289326





1

5

5

Estos datos muestran que se convirtió el 100 por ciento de los cloruros de dodecilo secundarios, mientras que solamente fue deshidroclorado un 39 por ciento de los cloruros primarios. Si bien este experimento demuestra claramente la selectividad del procedimiento, debe notarse que experimentos similares en el citado margen de temperaturas preferidos (240-270°C) son capaces de incluso mayor selectividad.

10

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 2 de Julio de 1962, bajo el número 207.080, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

#### N O T A

20

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:

25

1.- Un procedimiento para la deshidrohalogenación de haluros de hidrocarburos en presencia de un catalizador para formar olefinas a partir de ellos, caracterizado por poner en contacto un haluro de un hidrocarburo deshidrohalogenable a una temperatura elevada, con un material carbonoso en partículas activado en la forma normal, que posteriormente ha sido al menos parcialmente oxidado por tratamiento con un gas que contiene oxígeno libre a una

30



temperatura de 300 a 700°C, efectuándose dicho tratamiento de oxidación durante un período de tiempo que varía desde un segundo hasta una hora.

5           2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicho haluro de hidrocarburo y dicho catalizador se ponen en contacto a una temperatura de 100 a 700°C, preferiblemente de 125 a 300 °C.

10           3.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 2, caracterizado por el hecho de que dicho contacto se efectúa a una temperatura de 125 a 200°C. para deshidrohalogenar haluros de hidrocarburos terciarios en presencia de haluros secundarios y primarios.

15           4.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 2, caracterizado por el hecho de que dicho contacto se efectúa a una temperatura de 225 a 300°C. para deshidrohalogenar haluros de hidrocarburos tanto terciarios como secundarios en presencia de haluros primarios.

20           5.- Un procedimiento de acuerdo con uno de los puntos 1 a 4, caracterizado por el hecho de que se mantienen condiciones de presión tales que los compuestos que contienen un doble enlace olefínico se volatilizan, y luego se recuperan separadamente dichos compuestos de cualquier haluro de hidrocarburo no convertido.

25           6.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes, caracterizados por el hecho de que dichos haluros de hidrocarburos comprenden cloruros de cicloalcoholo, preferiblemente cloruros de metilciclohexilo.

30           7.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera

289326



de los puntos 1 a 5, caracterizado por el hecho de que dichos haluros de hidrocarburos comprenden cloruros de alcoholos acíclicos, preferiblemente cloruros de dodecilo.

5 8.- Procedimiento para la deshidrohalogenación de haluros de hidrocarburos.

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

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

Madrid, 27 SEP. 1963

Alberto de Elizauri  
C. P. P. P.

289326