



314150

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius  
& Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt  
(M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLORURO DE ALILO EVENTUAL-  
MENTE SUSTITUIDO CON METILO".

-----  
Memoria descriptiva

5      Es conocido el procedimiento de transformar olefinas en  
cloruros de alilo en reacción directa por transformación con  
cloro. Por cloruros de alilo tienen que entenderse las olefi  
nas en las cuales uno o varios átomos de carbono, directamen  
te contiguas a los átomos de carbono unidos por el doble en-  
lace, están sustituidos cada uno por un átomo de cloro. Así,  
el propileno, a elevada temperatura y con corta duración de

314150



10 permanencia, reacciona con cloro formando 3-cloropropeno-(1)  
(cloruro de alilo). Cuando se emplea buteno-(2), esta reac-  
ción de cloración se verifica ya a temperaturas más bajas y  
conduce de manera correspondiente a la formación de 1-cloro-  
buteno-(2) (cloruro de crotilo). Por fin, es posible transfor-  
mar isobuteno a bajas temperaturas por la acción de cloro en  
3-cloro-2-metil-propeno-(1) (cloruro metálico).

15 En estos procedimientos de cloración que, como la clora-  
ción de propileno a elevada temperatura, son ejecutados en  
parte industrialmente, se emplea una mol de cloro ( $Cl_2$ ) cada  
mol de olefina. Pero, en ello, sólo la mitad del cloro contri-  
buye a la formación del cloruro de alilo, mientras que la otra  
20 mitad es necesaria para la formación del hidruro de cloro, que  
se presenta siempre como producto secundario. Como en muchos  
otros procesos de cloración, también aquí la economía del pro-  
cedimiento es empeorada por la obtención del hidruro de cloro.

25 Un procedimiento para transformar una olefina en el corres-  
pondiente cloruro de alilo en el cual no sólo quedara suprimi-  
da la formación de hidruro de cloro como producto secundario,  
sino que además, en lugar del cloro, se pudieran emplear co-  
mo medios de cloración las baratas sustancias hidruro de clo-  
ro y oxígeno, representaría un progreso técnico.

30 Ahora bien, se ha comprobado que pueden obtenerse ventajosa-  
mente cloruro de alilo y cloruro de alilo sustituido por un  
grupo de metilo haciendo pasar oxígeno y (a) mezclas de olefi-  
nas con 3 o 4 átomos de carbono e hidruro de cloro, o (b) mo-  
nocloroparafinas con 3 o 4 átomos de carbono, o (c) mezclas  
35 de (a) y (b) sobre catalizadores que contienen telurio elemen-  
tal y/o compuestos telúricos.

314150



La transformación de la olefina con hidruro de cloro y oxígeno conduce en la práctica - cuando se emplean olefinas que poseen sólo un grupo metílico en posición alfa - exclusivamente a la obtención del correspondiente cloruro de alilo. Así, partiendo de propileno y respectivamente buteno-(1), se obtiene en la práctica exclusivamente cloruro de alilo y respectivamente 3-cloro-buteno-(1). Cuando se emplean olefinas con dos grupos metílicos en posición alfa, se obtienen también dicloroolefinas además de los correspondientes cloruros de alilo sustituidos con metilo. Así, partiendo de buteno-(2) y respectivamente isobuteno, se obtienen como productos principales 1-clorobuteno-(2) (cloruro de crotilo) y respectivamente 3-cloro-2-metil-propeno-(1) (cloruro de metalilo) y 1,4-diclorobuteno-(2) y respectivamente 1,3-dicloro-2-metileno-propano como productos secundarios. Cuando se emplea propileno e isobutileno, esta reacción se desarrolla particularmente bien, por lo cual se prefieren estas olefinas.

La transformación de monocloroparafina y oxígeno conduce, cuando se emplea 2-cloropropano (cloruro de isopropilo) y 1-cloropropano (cloruro de n-propilo), a la obtención de cloruro de alilo (3-cloro-propileno-1). Cuando se emplean 2-cloro-2-metil-propano (cloruro de terc.-butilo) y 1-cloro-2-metil-propano (cloruro de isobutilo), se obtiene cloruro de metalilo (3-cloro-2-metil-propileno-1). Por fin, cuando se emplean 2-cloro-butano (cloruro de sec.-butilo) y 1-cloro-butano (cloruro de n-butilo), se obtiene un poco de cloruro de crotilo (1-clorobuteno-2) y 3-clorobuteno-1. En todos los casos, se forman cantidades estequiométricas de agua. Las monocloroparafinas secundarias



65 darias y terciarias (cloruro de isopropilo, cloruro de terc.-  
butilo, cloruro de sec.-butilo) son oxidadas más fácilmente,  
o sea en condiciones más blandas, con formación de los corres-  
pondientes cloruros de alilo (cloruro de alilo y respectiva-  
mente cloruro de metalilo y respectivamente cloruro de crotilo)  
70 que las monocloroparafinas primarias (cloruro de n-propilo y  
respectivamente cloruro de isobutilo y respectivamente cloruro  
de n-butilo). Es notable el hecho de que el cloruro de isopro-  
pilo reacciona mejor que el cloruro de sec.-butilo, aún cuando  
ambos contienen el átomo de cloro en posición secundaria y de  
75 que, por otra parte, el cloruro de isopropilo y el cloruro de  
terc.-butilo son aproximadamente capaces de reacción en igual  
medida, aún cuando en el primer caso el átomo de cloro está  
ligado de manera secundaria, mientras que en el segundo caso  
lo está de manera terciaria. Resulta, por tanto, que especial-  
mente el cloruro de isopropilo y el cloruro de terc.-butilo  
80 pueden ser oxidados sin dificultad en cloruro de alilo y res-  
pectivamente cloruro de metalilo. Las dos primeras substancias  
son, por tanto, preferidas como materias primas, y las dos úl-  
timas como productos de reacción.

85 Como catalizadores se emplean telurio elemental o uno y  
respectivamente varios compuestos de telurio. Los compuestos  
de telurio pueden contener el telurio en cualesquiera grados  
de valencia. Son preferidos los compuestos fácilmente accesi-  
bles desde el punto de vista técnico, y especialmente los del  
90 telurio tetravalente, como el óxido, el cloruro y el oxiclору-  
ro del telurio tetravalente. Pero también son adecuados los  
compuestos del telurio bivalente, como el óxido y el cloruro

314150



95 del telurio bivalente, y además las teluritas, los teluratos y las mezclas de los mencionados compuestos. También pueden emplearse mezclas de telurio elemental y de compuestos de telurio.

100 Convenientemente, se emplea el catalizador que contiene telurio libre y/o combinado sobre materiales inertes de soporte, por ejemplo óxido de aluminio, silicato de aluminio, gel de silicio, piedra pómez, asbesto, feldespato, arenisca, arcilla, zeolita o carburo de silicio. Para la obtención del sistema constituido por el catalizador y el soporte se mezcla convenientemente una solución que contiene telurio, por ejemplo una solución clorhídrica de cloruro de telurio-IV, con uno  
105 de los soportes mencionados, y se concentra la mezcla hasta la sequedad. Se puede emplear directamente para la reacción el catalizador así obtenido, que contiene el telurio esencialmente en forma combinada, pero también se puede reducirlo, por ejemplo con hidrógeno, dióxido de azufre u otros agentes de acción  
110 reductora, transformándose así los compuestos de telurio en telurio elemental.

115 Sin embargo, para la eficacia del catalizador no es decisivo el que se emplee telurio elemental o compuestos telúricos. En la mayoría de los casos, independientemente de haberse empleado telurio elemental o un compuesto de telurio, se obtiene después de cierto tiempo de reacción una mezcla de telurio elemental y de telurio combinado. La presencia de selenio en el catalizador no es perjudicial para la reacción. Convenientemente, se regula el contenido de telurio y respectivamente de compuestos de telurio del sistema de catalizador y de soporte de forma  
120



1965

314150

que el sistema contenga entre un 0,5 y un 20% en peso de telurio. Sin embargo, el procedimiento es sin más ejecutable también con concentraciones de telurio menores o mayores. Naturalmente, se puede emplear el catalizador también sin material de soporte, por ejemplo en forma de polvo de metal telurio o en forma de dióxido de telurio. Por fin, pueden también emplearse soluciones de catalizador, por ejemplo soluciones acuosas clorhídricas de cloruro de telurio, a través de las cuales se hacen pasar las materias iniciales gaseosas.

130 En la reacción según la invención, se hacen pasar en general las materias primas hidruro de cloro, oxígeno y olefina, y respectivamente oxígeno y monocloroparafina, convenientemente en forma de mezcla preliminar, sobre el catalizador sólido y respectivamente a través del catalizador disuelto.

135 Si la olefina o la monocloroparafina no es gaseosa en las condiciones de la reacción, sino líquida o disuelta en un disolvente, se puede conducir la mezcla de oxígeno y de hidruro de cloro por una parte, y la olefina líquida por otra, y respectivamente el oxígeno por una parte y la monocloroparafina líquida por otra, en corriente de igual sentido o en contracorriente sobre el catalizador dispuesto fijo, produciéndose entonces una reacción en fases mixtas. Por fin, es también posible ejecutar la reacción en una suspensión del catalizador en un líquido. También en este caso, el catalizador puede

140

145 contener materiales de soporte. El líquido en el cual el catalizador está suspendido puede estar constituido por la olefina y respectivamente por la monocloroparafina misma, pero puede también ser una solución de las mismas en un disolvente iner-

314150




te a la reacción.

150 Las materias primas pueden también ser empleadas mezcla-  
das con gases inertes a la reacción, por ejemplo hidrocarburos  
inferiores saturados, como etano, propano, butanos, y además  
nitrógeno, gases nobles, anhídrido carbónico, hidrógeno y  
155 otros. Especialmente, el oxígeno necesario puede ser empleado  
en forma de aire y el hidruro de cloro necesario en forma de  
vapores de ácido clorhídrico acuoso. De quererse emplear áci-  
do clorhídrico acuoso como materia prima, se puede conducir  
éste también en forma líquida al catalizador.

160 Las materias primas líquidas pueden ser empleadas mezcla-  
das con disolventes inertes a la reacción. Son disolventes  
adecuados, por ejemplo, las cetonas, como acetona y ciclohexano  
na, los éteres cíclicos como el dioxano, los hidrocarburos clo-  
rados como el cloroformo, los hidrocarburos saturados como el  
hexano, y además el benzol.

165 Por lo demás, se procede convenientemente haciendo pasar  
una mezcla de gases que contiene los reactivos por un tubo lle-  
no de catalizador, condensando la mezcla gaseosa al final del  
trayecto de reacción, separando del condensado la monocloropa-  
rafina no transformada y respectivamente que se ha formado, y  
170 devolviendo ésta y la parte no condensada del gas de reacción,  
por completo o en parte, a la zona de reacción. Para los casos  
preferidos de la obtención de cloruro de alilo partiendo de  
propileno y respectivamente de cloruro de isopropilo, y de clo-  
ruro de metalilo partiendo de isobutileno y respectivamente de  
175 cloruro de terc.-butilo, al final de la zona de reacción, se  
enfria la mezcla gaseosa convenientemente sólo hasta una tem-

3141502 

peratura que se encuentra por encima del punto de ebullición de la monocloroparafina, pero por debajo del punto de ebullición del cloruro de alilo y respectivamente del cloruro de metililo. Con esta condensación parcial, se evitan los gastos de condensación y de nueva evaporación de la monocloroparafina no transformada y respectivamente de nueva formación para conducir a la zona de reacción.

Es conveniente, pero no necesario, elegir la presión y la temperatura de modo que la monocloroparafina se encuentre en forma gaseosa. La preparación se verifica de manera conocida. Convenientemente después de su salida de la cámara de reacción, se enfría la mezcla de reacción condensándose el cloruro de alilo deseado, eventualmente sustituido con metilo, así como la monocloroparafina no transformada y respectivamente de nueva formación. El condensado es separado ventajosamente por destilación. En algunos casos adecuados, puede realizarse también, como ya se ha dicho, una condensación parcial, consiguiendo así una separación entre el cloruro de alilo y la monocloroparafina. La monocloroparafina es devuelta a la zona de reacción.

De la posición de los límites de explosión en las mezclas gaseosas que contienen oxígeno antes de la cámara de reacción, en ella o después de ella, depende la posibilidad de emplear olefina, hidruro de cloro y oxígeno, y respectivamente monocloroparafina y oxígeno, en proporción estequiométrica. En general, se emplea oxígeno en defecto. Convenientemente, se elige la relación cuantitativa molar de monocloroparafina y oxígeno entre 5 y 1, y preferiblemente entre 4 y 2, a pesar de lo cual se puede perfectamente trabajar también por encima de 5 y por de-

314150



bajo de 1.

210 Cuando como materias iniciales se emplean olefina, hidruro de cloro y oxígeno, es conveniente no elegir demasiado distintas las cantidades molares de la olefina y del hidruro de cloro, por ejemplo entre 1:5 y 5:1. Por el contrario, puede emplearse oxígeno en mayor defecto o exceso. En general, la transformación no es completa, por lo cual se devuelven convenientemente al reactor las materias iniciales no transformadas, después de separar los productos de la reacción.

215 Las temperaturas y presiones para mantener no son críticas, a pesar de lo cual es conveniente, para conseguir mayores transformaciones, trabajar a temperaturas y presiones elevadas. Sin embargo, las temperaturas demasiado elevadas favorecen la formación de productos indeseados de oxidación, y las presiones demasiado elevadas la formación de productos de adición del hidruro de cloro a la olefina, por ejemplo de 2-cloropropano y de 1-cloropropano cuando se emplea propileno. Por lo tanto, se trabaja convenientemente a temperaturas comprendidas entre 20° y 350°C., y preferiblemente de 100° a 225 300° C., y a presiones comprendidas entre 0,2 y 20 atmósferas, preferiblemente entre 1 y 10 atmósferas. Pero la reacción se desarrolla también fuera de estos campos.

230 El procedimiento según la invención se distingue de los procedimientos hasta aquí conocidos para la obtención de cloruros de alilo, eventualmente sustituidos con metilo, en que se transforma la olefina no ya con cloro, sino con hidruro de cloro y oxígeno. Como se obtienen industrialmente partiendo de las olefinas y de hidruro de cloro las monocloropa-

314150



23 JUN 1965

235 rafinas, y especialmente el cloruro de isopropilo y el cloruro de terc.-butilo aquí preferidos, la variante de procedimiento de la elaboración de las monocloroparafinas mediante oxígeno en cloruros de alilo eventualmente sustituidos con metilo conduce prácticamente también a una sustitución del cloro por hidruro de cloro y oxígeno.

240 La invención es explicada por los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

Se impregnan 150 cm<sup>3</sup> de bentonita (silicato de aluminio) en forma de bolas de 5 mm de diámetro en una solución clorhídrica de 8 g de dióxido de telurio. A continuación se trata el material durante 12 horas a 20°C. con dióxido de azufre para la reducción del compuesto de telurio tetravalente y a 245 continuación se lava con agua. Se llena con el catalizador acabado un tubo de 18 mm. de diámetro y se trata a 200°C. y a presión normal con una mezcla de 25 NL de propileno, 10 NL de oxígeno y 10 NL de hidruro de cloro por hora. La mezcla de 250 gases que sale contiene el 5% en volumen de cloruro de alilo, el 3% en volumen de 2-cloro-propano y el 0,02% en volumen de 1-cloropropano.

Si se eleva la temperatura a 250°C., la mezcla de reacción contiene el 5% en volumen de cloruro de alilo, el 1% en 255 volumen de 2-cloro-propano y el 0,1% en volumen de 1-cloropropano. Después de varias horas de funcionamiento, el catalizador contiene, además de telurio elemental, también compuestos de telurio.

260 Ejemplo 2

De la manera indicada en el Ejemplo 1, se impregnan

314150

23



150 cm<sup>3</sup> de bentonita con 8 g de dióxido de telurio en ácido clorhídrico 2n.

265 El catalizador acabado (sin reducir) es tratado en un tubo de un diámetro de 18 mm., calentado a 200°C., a presión normal, con una mezcla horaria de 20 NI de propileno, 5 NI de oxígeno y 10 NI de hidruro de cloro. Se enfría la mezcla de gases que sale a +20°C., separándose agua por condensación. Se enfría el gas residual a -20°C. y se obtienen así cada hora  
270 10,5 g de condensado que contiene 7 g de cloruro de alilo, 2,5 g de 2-cloro-propano, 0,5 g de 1-cloropropano, 0,1 g de 1,2-dicloropropano y 0,4 g de agua.

Después de 8 horas de funcionamiento, el catalizador, además de compuestos del telurio tetravalente, contiene también telurio elemental.  
275

#### Ejemplo 3

Sobre 150 cm<sup>3</sup> de un catalizador obtenido según el Ejemplo 1, se hace pasar a 200°C. y a presión normal una mezcla horaria de 25 NI de isobutileno, 10 NI de oxígeno y 10 NI de hidruro de cloro. Se condensa la mezcla de gases que sale.  
280 Se obtiene cada hora una mezcla de 3 g de cloruro de metalilo, 0,5 g de 1,3-dicloro-2-metileno-propano, 12 g de cloruro de terc.-butilo y 0,1 g de cloruro de isobutilo.

#### Ejemplo 4

285 Sobre 200 cm<sup>3</sup> de carbón activo en gránulos se vierte una solución de 10 g de dióxido de telurio en 200 ml de ácido clorhídrico concentrado y se concentra hasta la sequedad. Sobre este catalizador, se hace pasar a presión normal y a 170°C., cada hora, 30 NI de propileno, 15 NI de hidruro de cloro y



314150

290 8 ML de oxígeno. Se enfría la mezcla de gases que sale de la  
cámara de reacción. Cada hora, se obtienen 8 g de líquido or-  
gánico, constituido por un  
48% en peso de cloruro de alilo,  
36% en peso de 2-cloropropano,  
295 12% en peso de 1,2-dicloropropano,  
2% en peso de trans-1-cloro-propeno-1,  
2% en peso de cis-1-cloro-propeno-1,  
1% en peso de 1-cloropropano,  
<1% en peso de 2-cloro-propeno.

300 Ejemplo 5

Sobre 250 cm<sup>3</sup> de bentonita en forma de bolas de 5 mm. de  
diámetro, se vierte una solución de 12,5 g de óxido de telu-  
rio tetravalente en ácido clorhídrico concentrado y se concen-  
tra la mezcla hasta la sequedad. Se llena con el catalizador  
305 acabado un tubo calentable exteriormente de 26 mm. de diámetro  
interior. En un evaporador calentado a 100°C., que precede  
el tubo de reacción, se cargan cada hora 10 ML de oxígeno y 80  
g de cloruro de isopropilo líquido. Se hace pasar la mezcla  
de gases por el tubo de reacción a una presión normal y a una  
310 temperatura de 195°C. Después de salir la mezcla del reactor,  
se enfría y se obtiene un condensado que, después del secado,  
contiene además de cloruro de isopropilo no transformado apro-  
ximadamente 7 g de cloruro de alilo, menos de 0,1 g de 1,2-  
dicloropropano y menos de 0,01 g de 1-cloro-propileno-1 cada  
315 hora.

Ya después de un funcionamiento de una hora, el cataliza-

314150 23



dor contiene principalmente telurio elemental, además un poco de telurio combinado.

Ejemplo 6

320 Se concentran en el evaporador de rotación, hasta la se-  
quedad, 200 cm<sup>3</sup> de tierra de infusorios en forma de cilindros  
de 3 mm. de diámetro y 5 mm. de longitud juntamente con una  
solución de 8 g de dióxido de telurio en ácido clorhídrico.  
Se trata con dióxido de azufre a 20°C. el soporte así impreg-  
325 nado, reduciéndose a metal el telurio tetravalente.

Se introduce el catalizador acabado en un tubo calentable  
exteriormente de 20 mm de diámetro y se hace pasar luego por  
el tubo, a 180° C. y a presión normal una mezcla horaria de  
6 NI de oxígeno y de 50 g de cloruro de terc.-butilo previamen-  
330 te evaporado.

Al final de la zona de reacción se enfría la mezcla. El  
condensado contiene 4,5 g de cloruro de metalilo, 0,1 g de  
1,3-dicloro-2-metileno-propano y 0,1 g de 1,2-dicloro-2-me-  
335 til-propano.

Esta solicitud corresponde a las presentadas en Alema-  
nia el 16 de Junio de 1.964, bajo el número F 43 185 IVb/120,  
y el 7 de Diciembre de 1.964, bajo el número F 44 626 IVb/120,  
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Esta-  
tuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Con-  
340 venio de la Unión.

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de cloruro de alilo y de

314150



- 345 sus productos de sustitución de monometilo, caracterizado por hacerse pasar oxígeno y (a) mezclas de olefinas con 3 o 4 átomos de carbono e hidruro de cloro, o (b) monocloropara-  
finas con 3 o 4 átomos de carbono, o (c) mezclas de (a) y (b) sobre catalizadores que contienen telurio elemental y/o compuestos de telurio.
- 350 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por contener el catalizador materiales de soporte.
- 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por contener el catalizador entre un 0,5 y un 20 por ciento en peso de telurio.
- 355 4). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por trabajarse a temperaturas comprendidas entre 20° y 350°C., y preferiblemente entre 100° y 300°C.
- 5). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por trabajarse a presiones comprendidas entre 0,2 y 20 atmósferas, y preferiblemente entre 1 y 10 atmósferas.
- 360 6). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por transformarse propileno con hidruro de cloro y oxígeno.
- 7). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por transformarse cloruro isopropílico con oxígeno.
- 365 8). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por transformarse isobutileno con hidruro de cloro y oxígeno.
- 9). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por transformarse con oxígeno cloruro terc.-butílico.



314150

370 10). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLORURO DE ALILO EVEN-  
TUALMENTE SUSTITUIDO CON METILO.

Esta Memoria consta de quince hojas foliadas y mecano-  
grafadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 12 de Junio de 1.955

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "ban" or similar, written over a horizontal line.