

328007



1967

328007

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

a favor de:

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CLORURO DE ALILO Y DE SUS PRODUCTOS DE SUSTITUCION MONOMETILADOS".

Memoria descriptiva

5 Se ha propuesto ya preparar cloruro de alilo y cloruro de alilo metilado conduciendo oxígeno y a) mezclas de olefinas con 3 o 4 átomos de carbono y cloruro de hidrógeno o b) monocloroparafinas con 3 o 4 átomos de carbono y cloruro de hidrógeno o b) monocloroparafinas con 3 o 4 átomos de carbono, o c) mezclas de a) y b), por sobre catalizadores que contienen telurio elemental y/o compuestos de telurio.

10 El objeto del invento lo constituye un procedimiento para la preparación de cloruro de alilo y de sus productos de sustitución monometilados a partir de oxígeno y a) mezclas de olefinas con 3 o 4 átomos de carbono y cloruro de hidrógeno o b) parafinas monocloradas con 3 o

328007



1967

15 4 átomos de carbono o c) mezclas de olefinas con 3 o 4 átomos de carbono, cloruro de hidrógeno y parafinas monocloradas con 3 o 4 átomos de carbono, en presencia de catalizadores que contienen telurio y/o compuestos de telurio, que se caracteriza porque las sustancias de partida son conducidas por sobre catalizadores que contienen telurio y/o compuestos de telurio así como compuestos de metal alcalino y/o al menos un compuesto nitrogenado básico o su sal.

20 En lo que sigue, la expresión "materias adicionales" significa compuestos alcalinos, compuestos nitrogenados básicos o sus sales y/o mezclas de estos compuestos.

25 Adecuadamente, se emplea el catalizador, que contiene telurio libre y/o combinado y una de las materias adicionales arriba citadas, sobre materiales portadores inertes, por ejemplo, óxido de aluminio, bentonita y otros silicatos de aluminio, gel de sílice (silicagel), arenisca, carburo de silicio, feldespatos, piedra pómez, amianto o carbón.

30 En el caso del empleo de compuestos alcalinos como materias adicionales, se emplean con preferencia compuestos de potasio, rubidio y/o cesio. Estos metales se diferencian del litio y del sodio y de todos los otros metales porque su radio atómico es mayor que 2,2 Å² (véase H. Remy, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", Akad. Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig 1950, página 22).

35 Compuestos adecuados de los metales alcalinos son, en especial, sus sales con ácidos no oxigenados y oxigenados de los metaloides (no metales) de la fórmula general $H_n X_m O_p$, donde $n = 1, 2, 3$ o 4 ; $m = 1, 2, 3$ o 4 ; $p = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$, y $X = Cl, F, Br, J, Se, S, N, P$ o C , por ejemplo, los fluoruros, bromuros, yoduros, hipocloritos, cloritos, cloratos percloratos, hipobromitos, bromatos, hipoyoditos, yodatos, peryodatos, sulfuros, hiposulfitos, sulfitos, sulfatos, peroxisulfatos, peroxidisulfatos, disulfatos, hipodisulfatos, disulfitos, hipodisulfitos, tiosulfatos, politionatos, selenuros, selenitos, selenatos, nitritos, nitratos, hipofosfitos fosfitos, fosfatos, peroxifosfatos, difosfitos, hipodifosfitos, difosfatos, peroxifosfatos, carbonatos y otros. Al emplear sales de ácidos polibásicos pueden utilizarse sales neutras o ácidas. En especial se prefieren los cloruros, orto-fosfatos, sulfatos y nitratos. Finalmente, pueden emplearse
45 también los hidróxidos y los óxidos de los metales alcalinos.



1961

Sales de compuestos nitrogenados básicos apropiadas como materias adicionales son, especialmente, sales de amonio y sales de amonio sustituidas por restos de hidrocarburos. Se emplean, por ejemplo

50

a) sales de mono-, di-, tri y tetra-alcohol-amonio con grupos alcohol iguales o diferentes, como sales de metil-, dimetil-, trimetil-, tetrametil-, tri-i-propil-, metil-etil-, estearil-, metil-butil-dodecil-amonio y otras;

55

b) sales de aril-amonio, como sales de anilinio, así como sales de mono-, di- y tri-alcohol-monoaril-amonio, como sales de N-metil-, N,N-dimetil- y N,N,N-trimetilanilinio;

60

c) sales de amonio de los aza-cicloalifáticos, como sales de pirrolidinio y piperidinio y sus derivados N-mono- y N,N-dialcoholados, así como, por ejemplo, sales de bis-1,5-penta-metilen-amonio $\left[(\text{CH}_2)_5 \text{N} (\text{CH}_2)_5 \right]^+ \text{X}^-$;

d) las sales de bases nitrogenadas aromáticas, como sales de piridinio, de quinolinio, de isoquinolinio y sus derivados alcoholados, por ejemplo, sales de N-metil-piridinio, o picolonio, lutidinio y colidinio.

Además de las sales monoamónicas, sin embargo, pueden utilizarse también las sales de aminas polivalentes, así como las sales de alcanolaminas;

65

e) sales de alcoholendiamonio, como sales de etilendiamonio, de hexametilendiamonio, de fenilendiamonio y otras;

f) sales de mono-, di- y tri-alcanolamónio, como sales de dietanolamónio y otras.

70

Las sales de amonio preferidas son los clorhidratos y, entre éstos, en especial en el grupo a), los cloruros de amonio sustituidos con 1 a 4 grupos metilo y los sustituidos con 4 grupos alcohol, en el grupo b) el cloruro de anilinio y los cloruros de anilinio sustituidos en el átomo de nitrógeno y/o en el anillo fenílico con un grupo metilo o con varios grupos metilo y en el grupo d) el cloruro de piridinio y los cloruros de piridinio sustituidos en el átomo de nitrógeno y/o en el anillo aromático con un grupo metilo o con varios grupos metilo. Pero en principio pueden emplearse con éxito todas las sales, formadas de las aminas que sirven de base a sales arriba indicadas y de los ácidos arriba indicados de la fórmula $\text{H}_n \text{X}_m \text{O}_p$.

75



1967

80

Para la preparación del catalizador se parte con preferencia de teluro y/o de compuestos de teluro que técnicamente sean de fácil acceso, por ejemplo, de cloruro de teluro-IV óxido de teluro-IV y ácido telúrico, por una parte, y de las materias adicionales arriba definidas, por otra. Otros compuestos de teluro apropiados son, por ejemplo, el óxido de teluro-II, el cloruro de teluro-II, el oxiclорuro de teluro-IV, el hidru- ro de teluro, el ácido teluroso, el ácido metatelúrico, los teluritos, los teluratos, los telururos y también compuestos orgánicos de teluro, como alcohol o dialcohiltelururos, tricloruros de alcohilteluro, dicloruros de dialcohilteluro, y otros.

85

90

Se puede también partir de compuestos que contengan tanto teluro como también uno de los metales alcalinos o la agrupación de amonio, por ejemplo, telururos, teluritos, teluratos o hexacloroteluratos de metal alcalino o de amonio. En caso de emplear compuestos nitrogenados básicos o sus sales como materias adicionales en la preparación de los catalizadores, se emplean también a menudo, en lugar de las sales de amonio arriba indicadas, las correspondientes aminas libres o también sus hidróxidos.

95

100

Finalmente, es asimismo posible, formar los catalizadores mixtos a partir de compuestos orgánicos de teluro, por una parte, y de compuestos de amonio o de metal alcalino, por otra. Así, por ejemplo, se pueden emplear sales alcalinas o amónicas de ácidos orgánicos, como los formiatos, acetatos, oxalatos y otras, así como, por ejemplo, los antes mencionados telururos de alcohol o de dialcohol, tricloruros de alcohilteluro o dicloruros de dialcohilteluro y otros.

105

110

En detalle, en el caso del empleo de compuestos alcalinos como materias adicionales, por ejemplo una solución clorhídrica acuosa común de cloruro de teluro-IV y cloruro de potasio o una solución acuosa común de cloruro de cesio y ácido telúrico y una solución (alcalina) de óxido de teluro-IV se puede mezclar en una solución acuosa de hidróxido de rubidio con el material portador y concentrar la mezcla por evaporación o, eventualmente, secarla. Pero también los componentes del catalizador se pueden aplicar sucesivamente sobre el portador; por ejemplo, se puede impregnar primero el portador con cloruro de teluro-IV en ácido clorhídrico, tratar la mezcla con dióxido de azufre, con lo que se forma teluro elemental y,

328007



1967

115 finalmente, aplicar la sal de metal alcalino, por ejemplo, cloruro de rubidio; además, se puede aplicar primero la sal de metal alcalino, por ejemplo, sulfato de cesio y, a continuación, aplicar un compuesto de teluro, por ejemplo, ácido telúrico, sobre el material portador.

120 En muchos casos, la composición del catalizador mixto recién empleado varía durante la reacción de acuerdo con el invento; en especial, al cabo de un cierto tiempo de operación inicial, el teluro contenido en el catalizador existe en parte en forma elemental, mientras que los compuestos de metal alcalino empleados pasan muchas veces, en todo o en parte, a formar los cloruros.

125 Adecuadamente, el contenido del sistema catalizador-portador en teluro o compuestos de teluro se ajusta de modo que el sistema contenga entre 0,1 y 30, preferiblemente 0,5 y 20, por ciento en peso de teluro. La relación atómica de los metales alcalinos contenidos en el catalizador respecto al teluro libre o combinado, se ajusta adecuadamente a valores entre 0,1 y 10. Naturalmente que el catalizador puede también emplearse sin material portador, por ejemplo en forma de mezclas de teluro y cloruro potásico o ácido telúrico y sulfato de rubidio o también en forma de hexaclorotelurato de cesio. Finalmente, pueden emplearse también soluciones de catalizador, por ejemplo, soluciones clorhídricas de cloruro de teluro-IV y cloruro potásico o suspensiones del catalizador, por ejemplo, hexaclorotelurato de cesio en ácido clorhídrico.

135 En el caso del empleo de materias adicionales que contengan nitrógeno básico, ventajosamente, se pueden mezclar con el portador soluciones comunes, acuosas, eventualmente ácidas o alcalinas, de compuestos de teluro y amonio y concentrar por evaporación eventualmente la mezcla. Así, por ejemplo, se puede partir de soluciones clorhídricas acuosas de cloruro de teluro-IV y cloruro de dimetilamonio o de soluciones acuosas de ácido telúrico y sulfato de anilinio o de soluciones amoniacaes de óxido de teluro-IV. Pero también pueden aplicarse los componentes del catalizador sucesivamente sobre el portador; por ejemplo, se puede impregnar primero el portador con cloruro de teluro-IV en ácido clorhídrico, tratar la mezcla para la reducción del compuesto de teluro-IV con dióxido de azufre y a continuación aplicar una solución acuosa de sal de amonio, por ejemplo,

140

145

328007



1961

150 solución de cloruro de piridinio; además, se puede también aplicar primero la sal de amonio correspondiente, por ejemplo, cloruro de tetrametilamonio y, a continuación, aplicar un compuesto de telurio, por ejemplo, ácido ortotelúrico acuoso, sobre el portador.

155 En muchos casos varía la composición del catalizador mixto recién empleado durante el curso de la reacción de acuerdo con el invento; en especial, después de un cierto tiempo de funcionamiento inicial, el telurio contenido en el catalizador está presente en parte en forma elemental, al paso que las sales de amonio empleadas han pasado muchas veces total o parcialmente a la forma de los cloruros y/o a la de aminas libres. Adecuadamente, el contenido en telurio o, respectivamente, en compuestos de telurio, del sistema catalizador-portador se ajusta de modo que el sistema contenga entre 0,5 y 20% de telurio. Sin embargo, el procedimiento, incluso a concentraciones menores y mayores de telurio, es realizable sin inconveniente. La relación atómica del nitrógeno de amonio contenido en el catalizador respecto al telurio libre o combinado se ajusta adecuadamente a valores entre 0,1 y 10.

165 Evidentemente, los catalizadores pueden emplearse también sin material portador, por ejemplo, en forma de mezclas de telurio y un cloruro de amonio eventualmente sustituido por restos de hidrocarburo o en forma de hexacloroteluratos de diamonio. Finalmente, se pueden emplear también soluciones de catalizador, por ejemplo, soluciones clorhídricas de cloruro de telurio-IV y cloruro de piperidinio.

170 La reacción de olefinas, cloruro de hidrógeno y oxígeno conduce, cuando se utiliza propileno, o respectivamente buteno-1, o respectivamente buteno-2, o respectivamente iso-butileno, a cloruro de alilo, respectivamente a 3-cloro-buteno-1, respectivamente a cloruro de crotilo, respectivamente a cloruro de metalilo. La reacción transcurre de un modo especialmente suave de propileno a cloruro de alilo y de iso-butileno a cloruro de metalilo.

175 La reacción de mono-cloroparafina y oxígeno conduce, cuando se emplea cloruro de iso-propilo y/o cloruro de n-propilo, a cloruro de alilo. Cuando se emplea cloruro de butilo terciario y/o cloruro de isobutilo, se obtiene cloruro de metalilo. Cuando se emplea cloruro de butilo normal y/o cloruro de butilo secundario, se obtiene poco cloruro de crotilo y

180

328007



185 3-cloro-buteno-1. La reacción de cloruro de iso-propilo a cloruro de alilo y de cloruro de butilo terciario a cloruro de metalilo (= 3-cloro-2-metilpropileno-1) transcurre de modo especialmente suave.

190 En la reacción de acuerdo con el invento, en general, las materias de partida cloruro de hidrógeno, oxígeno y olefina o bien oxígeno y mono-cloro-parafina, se llevan, adecuadamente en estado previamente mezclado, por sobre el catalizador sólido o a través del catalizador disuelto. Si la olefina, o la mono-cloro-parafina, en las condiciones de la reacción, no es gaseosa, sino que es líquida o está disuelta en un disolvente, entonces la mezcla de oxígeno y cloruro de hidrógeno, por una parte, y la olefina líquida, por otra, o el oxígeno, por una parte, y la mono-cloro-parafina líquida, por otra, se pueden llevar en corrientes de igual sentido o en contracorriente por sobre el catalizador estacionario, existiendo entonces una reacción de fases mixtas. Finalmente, también es posible realizar la reacción en una suspensión del catalizador en un líquido. También en este caso el catalizador puede contener materiales portadores. El líquido en el cual está suspendido el catalizador puede ser la propia olefina o la propia mono-cloro-parafina, pero también puede consistir en una solución de las mismas en un disolvente inerte para la reacción.

200 Las sustancias de partida pueden emplearse asimismo en mezcla con gases inertes a la reacción, por ejemplo, hidrocarburos saturados inferiores, como etano, propano, butanos, y además, nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono, hidrógeno y otros. En especial, el oxígeno necesario puede emplearse en forma de aire y el cloruro de hidrógeno preciso puede emplearse en la forma de vapores de ácido clorhídrico acuoso. Caso de que se quiera emplear ácido clorhídrico acuoso como material de partida, puede reunirse también éste en forma líquida con el catalizador.

210 Las sustancias de partida líquidas pueden emplearse en mezcla con disolventes inertes a la reacción. Disolventes apropiados son por ejemplo, hidrocarburos clorados, como cloroformo, hidrocarburos saturados, como hexano y, además, el benceno.

215 En detalle, se procede adecuadamente de modo que una mezcla gaseosa que contiene los reaccionantes se dirige a través de un tubo lleno



1967

220 con el catalizador, la mezcla gaseosa se condensa en el extremo del tra-
yecto de reacción, se separa del condensado la monocloroparafina que no
ha reaccionado o que se ha formado y, finalmente, se devuelve ésta, así
como la parte no condensada del gas de reacción, en todo o en parte, a
la zona de reacción. Para los casos preferidos de la preparación de ...
225 cloruro de alilo a partir de propileno o de cloruro de isopropilo y de
cloruro de metalilo a partir de isobutileno o de cloruro de butilo ter-
ciario, se enfría la mezcla gaseosa al final de la zona de reacción
adecuadamente sólo a una temperatura que se encuentre por encima del
punto de ebullición de la monocloroparafina, pero por debajo del punte
de ebullición del cloruro de alilo o del cloruro de metalilo. Con esta
230 condensación parcial se ahorran los gastos de la condensación y nueva
vaporización de la monocloroparafina no reaccionada o de la monocloropa-
rafina nuevamente formada y que ha de volver a la zona de reacción.

235 Es conveniente, pero no necesario, elegir la presión y la tempera-
tura de modo que la monocloroparafina se halle en la forma de gas.

240 La elaboración ulterior se realiza de modo conocido. La mezcla de
reacción se enfría adecuadamente después de que abandona el espacio de
reacción, separándose por condensación el deseado cloruro de alilo, even-
tualmente sustituido por metilo, así como la monocloroparafina que no ha
reaccionado o que se ha formado de nuevo. El condensado es separado venta-
245 josamente por destilación. En algunos casos apropiados se puede, como ya
hemos indicado, realizar también una condensación parcial y, con ello,
conseguir una separación del cloruro de alilo de la monocloroparafina. La
monocloroparafina es devuelta a la zona de reacción. Dependerá de la si-
tuación de los límites de explosión en las mezclas gaseosas que contienen
oxígeno delante, en o detrás de la cámara de reacción que la olefina,
el cloruro de hidrógeno y el oxígeno o la monocloroparafina y el oxígeno
puedan emplearse en proporción estequiométrica. En general, se emplea el
oxígeno en exceso. Convenientemente, se elige la relación cuantitativa
250 molar de monocloroparafina a oxígeno o de olefina a oxígeno o de la suma
de monocloroparafina y olefina a oxígeno entre 20 y 1, preferiblemente
entre 10 y 1, La relación molar de olefina a cloruro de hidrógeno se eli-
ge adecuadamente entre 10 y 1, preferiblemente entre 5 y 1. Sin embargo,
puede trabajarse sin ningún inconveniente también fuera de estos márgenes.



1967

255 En general, la reacción no es completa. Por consiguiente, las sustancias de carga que no han reaccionado, después de separar los productos de la reacción, se devuelven adecuadamente al reactor.

260 Las temperaturas y presiones a mantener no son críticas. Para conseguir mayores índices de reacción, sin embargo, es recomendable trabajar a temperaturas y presiones elevadas. Las temperaturas demasiado altas favorecen, no obstante, la formación de productos de oxidación indeseados y las presiones demasiado grandes favorecen la formación de productos de adición del cloruro de hidrógeno en la olefina, por ejemplo, de 2-cloropropano y 1-cloropropano cuando se emplea propileno. Por consiguiente, es conveniente trabajar a temperaturas entre 20 y 35°C, preferiblemente de 100 a 350°C, y a presiones entre 0,2 y 20 atm., preferiblemente de 1 a 10 atm. La reacción, sin embargo, se realiza también fuera de estas zonas.

270 El procedimiento de acuerdo con el invento, que se diferencia del procedimiento propuesto con anterioridad por el contenido adicional del catalizador en sales de los metales alcalinos o en sales de amonio, trae consigo la ventaja de rendimientos espacio-tiempo sustancialmente mayores con una composición del catalizador por lo demás igual.

El invento se explica con referencia a los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

275 300 c.c. de silicato de aluminio en forma de bolas de 3 mm. de diámetro reciben la adición de una solución de 16 g de óxido de telurio-IV y 15 g de cloruro potásico en ácido clorhídrico acuoso y la mezcla se evapora a sequedad. Con el catalizador terminado se llena un tubo de vidrio de 40 mm de diámetro, que es calentado a 225°C. A través de este reactor se hacen pasar por hora 100 l N de una mezcla gaseosa consistente en propileno, cloruro de hidrógeno y oxígeno en la relación volumétrica 50:25:25. 280 El gas que abandona el horno contiene, después de separar por condensación la cantidad de agua que se produce estequiométricamente, aproximadamente 10% en volumen de cloruro de alilo.

285 El ensayo comparativo da, para un catalizador exento de cloruro potásico, por lo demás de la misma composición, sólo 6% en volumen de cloruro de alilo.



328007

Ejemplo 2

290 200 c.c. de gel de sílice en forma de columnas de 3 mm de diámetro por 6 a 8 mm de altura, se impregnan con una solución acuosa común de 10 g de ácido orto-telúrico y 17 g de cloruro de cesio. Con la mezcla seca se llena un reactor de 25 mm de diámetro interior. Se conduce por hora a 200°C y presión normal 30 l N de propileno, 15 l N de cloruro de hidrógeno y 10 l N de oxígeno a través del reactor. A la salida del reactor, la mezcla gaseosa es enfriada a -35°C y se obtiene un condensado que contiene por hora 9 g de cloruro de alilo, 8 g de cloruro de isopropilo y 0,8 g de 1,2-dicloropropano.

295 En las mismas condiciones de ensayo, se emplea un catalizador por lo demás igual, pero sin adición de cloruro de cesio. Se obtienen entonces por hora 4 g de cloruro de alilo, 8 g de cloruro de isopropilo y 0,2 de 1,2-dicloropropano.

300

Ejemplo 3

305 1000 c.c. de bentonita en forma de bolas de 5 mm de diámetro se impregnan con una solución de 0,5 moles de cloruro de telurio-IV en ácido clorhídrico concentrado y la mezcla se evapora hasta sequedad. Luego, se trata la mezcla a 100°C con dióxido de azufre, reduciéndose el compuesto de telurio a metal. A continuación se lava con nitrógeno a 100°C y después con agua a 20°C.

310 500 c.c. del catalizador se impregnan con una solución acuosa de 0,6 moles de cloruro de rubidio y se concentra por evaporación. Cada una de las partes que contienen telurio y que contienen telurio más rubidio se divide en cuatro porciones iguales y se emplean en cuatro series de ensayos, cada vez dos porciones de catalizador en tubos de reacción separados de 20 mm de diámetro a 180°C. y presión normal, empleando mezclas gaseosas que contienen por hora 5 l N de oxígeno y

315 a) 15 l N de propileno y 15 l N de cloruro de hidrógeno
b) 15 l N de isobutileno y 15 l N de cloruro de hidrógeno
c) 53 g de cloruro de isopropilo previamente vaporizado y
d) 62 g de cloruro de butilo terciario previamente vaporizado.

320

Las mezclas gaseosas que salen de los reactores se condensan. Los condensados contenían, empleando los cuatro catalizadores de telurio-rubidio, por hora:

328007



1967

- a) 6 g de cloruro de alilo
- b) 5 g de cloruro de metalilo
- 325 c) 6 g de cloruro de alilo
- d) 4 g de cloruro de metalilo;

Al emplear los cuatro catalizadores de telurio exentos de rubidio, por el contrario, los condensados contenían:

- a) 3 g de cloruro de alilo,
- 330 b) 3 g de cloruro de metalilo,
- c) 4 g de cloruro de alilo,
- d) 2 g de cloruro de metalilo.

Ejemplo 4

300 c.c. de gel de sílice (sílicagel) de un tamaño medio de grano de 5 mm se impregnan con una solución de 12 g de óxido de telurio-IV y 8 g de cloruro de amonio en ácido clorhídrico 2N y se evaporana sequedad. El catalizador terminado se calienta a 180°C en un tubo de reacción calentable y, a presión normal, se carga con una mezcla gaseosa de 60% en volumen de propileno, 20% en volumen de oxígeno y 20% en volumen de cloruro de hidrógeno. A un caudal de entrada de gas de 55 l N por hora, el gas que abandona el reactor contiene 6% en volumen de cloruro de alilo. En las mismas condiciones de ensayo, empleando un catalizador que contiene la misma cantidad de telurio, pero que no contiene cloruro de amonio, se consigue sólo aproximadamente 4% en volumen de cloruro de alilo en el gas de salida de la reacción.

340

345

Ejemplo 5

Por sobre un catalizador preparado como se ha descrito en el ejemplo 4 se conduce por hora una mezcla gaseosa compuesta de 85 g de cloruro de isopropilo vaporizado y 12 l N de oxígeno. A 200°C y presión normal, se consiguen 9 g de cloruro de alilo en el condensado obtenido a continuación del reactor.

350

Ejemplo 6

1200 ml de bentonita en forma de bolas (5 mm. de diámetro) se mezclan con una solución de 0,4 moles de cloruro de telurio-IV en ácido clorhídrico condensado, se evaporan y se tratan a 100°C. con dióxido de azufre. Con ello se reduce a telurio metálico el compuesto de telurio. Después de lavar

355

328007



1967

360 a fondo con agua y de secar de nuevo, la cantidad del catalizador se divide en 8 partes iguales. Las partes 2 a 8 (véase la Tabla 1) reciben en cada caso la adición de una solución clorhídrica de 0,1 moles de un cloruro de amonio y se evaporan a sequedad. Con los ocho catalizadores se llenan reactores calentados con gas con 30 mm. de diámetro interior y se cargan en cada caso con 25 lN por hora de propileno, 10 l N por hora de cloruro de hidrógeno y 9 l N por hora de oxígeno a 225°C y presión normal. Los gases de salida que abandonan el reactor se enfrían, obteniéndose con
365 densados que contienen las cantidades de cloruro de alilo indicadas en la Tabla 1.

Los catalizadores 1, 2 y 8, después de lavarlos con nitrógeno, se cargaron con isobutileno en lugar de propileno en condiciones por lo demás más iguales. Se obtienen las cantidades de cloruro de metalilo indicadas en la Tabla 1.
370

Los rendimientos de cloruro de alilo o cloruro de metalilo, referidos a la olefina reaccionada, ascienden en todos los casos a 90% aproximadamente, despreciando las monocloroparafinas producidas.

328007



1967

Tabla (correspondiente al ejemplo 6)

375 N^o catalizadores: 0,05 moles de telurio sobre 150 cc. de bentonita. g de cloruro de alilo g de cloruro de me-
 En los catal. Nos. 2 a 8, además, adición de 0,1 moles de clo- por hora empleando talilo por hora em-
 ruro de amonio (sustituido). propleno. pleando isobutileno.

1	sin adición (ensayo comparativo)		6	4
2	cloruro de amonio	NH ₄ Cl	10	7
3	cloruro de trimetilamonio	N(CH ₃) ₃ .HCl	8	-
380	cloruro de tetrametilamonio	N(CH ₃) ₄ Cl	11	-
4	cloruro de dietilamonio	HN(C ₂ H ₅) ₂ .HCl	8	-
5	cloruro de anilinio	C ₆ H ₅ -NH ₂ .HCl	11	-
6	cloruro de piperidinio	C ₅ H ₁₁ N.HCl	9	-
7	cloruro de piridinio	C ₅ H ₅ N.HCl	12	8
385				

328007



1967

328007

Ejemplo 7

390 Se disuelven 25 g de sulfato de telurio básico ($2\text{TeO}_2 \cdot \text{SO}_3$) en 400 ml. de una solución acuosa de 35 g de dietanolamina y se evapora a sequedad la solución con 300 cc. de un portador granulado de silicato de aluminio. Con el catalizador terminado se llena un tubo de vidrio calentable de 25 mm. de diámetro a través del cual, a 220°C . y presión normal, se hace pasar una mezcla gaseosa que contiene por hora 20 l N. de propileno, 7 l N de oxígeno y 9 l N de cloruro de hidrógeno. La mezcla gaseosa que abandona el reactor es enfriada, aislándose por hora 13 g de cloruro de alilo.

395 Esta solicitud corresponde a las presentadas en Alemania el 19 de Junio de 1.965 bajo los números F 46 384 IVb/12 o y F 46 385 IVb/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

400

REIVINDICACIONES

- 405 1). Un procedimiento para la preparación de cloruro de alilo y sus productos de sustitución monometilados a partir de oxígeno y a) mezclas de olefinas con 3 ó 4 átomos de carbono y cloruro de hidrógeno o b) monocloroparafinas con 3 ó 4 átomos de carbono o c) mezclas de olefinas con 3 ó 4 átomos de carbono, cloruro de hidrógeno y monocloroparafinas con 3 ó 4 átomos de carbono, en presencia de catalizadores que contienen telurio y/o compuestos de telurio, caracterizado porque las sustancias de partida son conducidas por sobre catalizadores que contienen telurio y/o compuestos de telurio así como compuestos de metal alcalino y/o al menos un compuesto nitrogenado básico o su sal.
- 410 2). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque el catalizador contiene materiales portadores.
- 415 3). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado porque como compuestos de metal alcalino se emplean los del potasio, del rubidio y/o del cesio.
- 4). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado porque como compuestos de metal alcalino se emplean sales de metal alcalino.

328007



1967

- lino de ácidos de los no metales (metaloides) de la fórmula $H_n X_m O_p$, en la que n y m son números enteros de 1 a 4, p es cero o un número entero de 1 a 8 y X es uno de los elementos Cl, F, Br, I, Se, S, N, P o C.
- 420 5). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado porque el catalizador contiene compuestos de metal alcalino y telurio en la relación atómica de metal alcalino a telurio entre 0,1 y 10.
- 425 6). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado porque como compuestos que contienen nitrógeno básico se emplean sales de amonio de ácidos de los no metales (metaloides) de la fórmula $H_n X_m O_p$, en la que n y m son números enteros de 1 a 4, p es cero o un número entero de 1 a 8 y X es uno de los elementos Cl, F, Br, I, Se, S, N, P o C, con preferencia los clorhidratos.
- 430 7). Un procedimiento según las reivindicaciones 1), 2) y 6, caracterizado porque el catalizador contiene el nitrógeno del compuesto nitrogenado básico y el telurio en la relación atómica entre 0,1 y 10.
- 8). Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7); caracterizado porque el catalizador contiene entre 0,5 y 20% en peso de telurio.
- 435 9). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 8), caracterizado porque se trabaja a temperaturas entre 20 y 350°C., preferiblemente entre 100 y 350°C.
- 10). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 9), caracterizado porque se trabaja a presiones entre 0,2 y 20, preferiblemente entre 1 y 10 atm.
- 440 11). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 10); caracterizado porque se hace reaccionar propileno o isobutileno con cloruro de hidrógeno y oxígeno.
- 12). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 10), caracterizado porque se hace reaccionar cloruro de isopropilo o cloruro de butilo terciario con oxígeno.
- 445 13). "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CLORURO DE ALILO Y DE SUS PRODUCTOS DE SUSTITUCION MONOMETILADOS".

328007



Esta Memoria consta de dieciseis hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid , 16 de Junio de 1966