



3 2 9 3 0 0

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

a favor de :

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLORURO DE ALILO Y DE
SUS PRODUCTOS MONOMETILSUSTITUIDOS".

Memoria descriptiva

Ha sido propuesto ya (comparese la patente española N^o
314.150) el obtener cloruros de alilo eventualmente metilsus-
tituidos, haciendo pasar para ello oxígeno y a) mezclas de ole-
finas con 3 ó 4 átomos de carbono y cloruro de hidrógeno, o b)
5 monocloroparafinas con 3 ó 4 átomos de carbono, o c) mezclas de
a) y b), sobre catalizadores que contienen telurio elemental y/o



compuestos de telurio. El procedimiento propuesto es especial-
mente apropiado para la obtención de cloruro de alilo y clo-
ruro de metilalilo. Ha sido propuesto asimismo (compárese la
10 solicitud de patente española N^o 328.007), mejorar la activi-
dad del catalizador mediante adiciones de compuestos alcalinos,
en especial compuestos del potasio, del rubidio y del cesio, o
bien de compuestos básicos del nitrógeno, en especial amoniaco
y aminas, y de sus sales. Fueron propuestos preponderantemente
15 catalizadores portadores, en los que las sustancias de partida
son hechas reaccionar a entre 100 y 350°C. Ahora bien, a estas
temperaturas son los compuestos de telurio ya bastante voláti-
les, especialmente en presencia de cloruro de hidrógeno. Los ca-
talizadores, por consiguiente, se emprobecen en telurio, perdien-
do con ello actividad. Además se deposita el telurio volatizado
20 sobre las partes más frías de la instalación en forma elemental
o combinada, dando ocasión a perturbaciones mecánicas.

El objeto del invento es ahora un procedimiento para la ob-
tención de cloruro de alilo y de sus productos monometilsustituí-
dos, a partir de oxígeno y a) mezclas de olefinas con 3 ó 4 áto-
25 mos 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 hidrógeno, con ayuda de catalizadores portadores
30 que contienen telurio elemental y/o compuestos de telurio, proce-



1967

dimiento que está caracterizado porque las sustancias de partida son hechas reaccionar en catalizadores movidos continua o discontinuamente.

35 Las temperaturas de trabajo oscilan convenientemente entre 20 y 350°C, con preferencia entre 100 y 350°C, mientras que las presiones de trabajo oscilan convenientemente entre 0,2 y 20, con preferencia entre 1 y 10 atmósferas.

40 El movimiento del catalizador puede tener lugar en el mismo sentido o a contracorriente del gas fluyente. Convenientemente te recorre el gas, después de la zona de reacción propiamente dicha, una zona igualmente llena con el catalizador o que lo contenga, zona que se diferencia de la zona de reacción por un nivel de temperatura más bajo. La temperatura reinante en la zona de reacción ulterior, es ventajosamente inferior a 200°C o, mejor todavía, 45 inferior a 150°C. Su límite inferior de temperatura viene dado por los puntos de rocío de las sustancias de partida y de los productos de la reacción en las condiciones de presión aplicadas. En la presión preferente de trabajo, de 0,2 a 20 atmósferas, dependen los puntos de rocío, por lo tanto, de las presiones parciales de los gases, es decir, de sus concentraciones. De todos 50 modos se ajusta la temperatura de la zona de reacción ulterior por encima del punto de rocío del componente de punto de ebullición más alto.

55 Una forma sencilla de realización consiste en dos reactores verticales superpuestos que, por ejemplo, reciben forma de reactores de cuba o de haces de tubos. Los gases nuevos penetran por la base del reactor inferior (más caliente), saliendo los gases



de la reacción por la parte de arriba del reactor superior
(más frío). Ambos reactores están llenos del catalizador. El
60 catalizador es descargado de manera discontinua o continua por
la base del reactor inferior, empleando para ello sistemas de
esclusas conocidos, se impulsa mecánicamente hasta la parte de
arriba del reactor superior, donde es hecho entrar de nuevo a
través de las esclusas correspondientes. De este modo es condu-
65 cido el catalizador en una corriente de sentido contrario a la
corriente del gas.

Otra forma de realización está constituida por un reactor
de cuba lleno de catalizador, cuya parte superior (más caliente)
actúa como zona de reacción principal, mientras que su parte in-
70 ferior (más fría), es hecha funcionar como zona de reacción ul-
terior. El reactor contiene un tubo vertical estrecho con rela-
ción a la sección transversal del reactor, que convenientemente
está montado concéntricamente, y abierto por arriba y por abajo.
En el extremo inferior del tubo penetra el tubo de alimentación
75 de gas, todavía más estrecho. El gas penetrante arrastra consi-
go el catalizador como consecuencia de la presión de aspiración
(ascensor de gas), y lo transporta a la cabeza del reactor.
Aquí cae el catalizador, como consecuencia de la menor velocidad
de la corriente, sobre la capa de catalizador, mientras que el
80 gas atraviesa la capa desde arriba hacia abajo. Por el extremo
inferior del reactor escapa el gas a través de varios tubos an-



85 chos. La cantidad de catalizador en circulación depende del tamaño de las partículas y de la densidad del catalizador, así como de la velocidad del gas en el ascensor de gas y de las dimensiones del aparato. La segunda forma de realización tiene con relación a la primera la ventaja de que no son necesarios sistemas de esclusas, pero adolece por otra parte del inconveniente de que parte del gas nuevo no fluye a través del tubo de ascenso, sino que pasa a través de la hendidura de aspiración para llegar a la parte inferior del reactor, sin atravesar la zona de reacción.

90

Además de las dos formas de realización mencionadas, puede ser movido el catalizador también de otra manera en el mismo sentido o en sentido opuesto a la corriente del gas. Así, por ejemplo, pueden ser empleadas capas turbulentas como cámaras de reacción para la reacción principal, recogiendo las partículas del catalizador arrastradas por la corriente del gas en separadores llenos de catalizador, que sirven como zona de reacción ulterior y que convenientemente tienen un nivel de temperatura inferior al del reactor. Desde los separadores pasa el catalizador, por ejemplo, a través de tubos de bajada, para volver al reactor.

95

100

La zona de reacción ulterior puede estar comprendida también en la capa turbulenta, para lo cual se refrigera la parte superior del reactor de capa turbulenta.

105



El catalizador, por lo tanto, "fluye" en un ciclo continuo o discontinuo a través de la zona de reacción. A este respecto es conveniente la incorporación de una zona de reacción ulterior más fría, si bien no es imprescindible. El catalizador es
110 hecho circular convenientemente de una a cien veces en el transcurso de 24 horas. Una circulación más rápida no proporciona generalmente ninguna otra ventaja.

Los portadores y catalizadores propuestos para la puesta en práctica del procedimiento, han sido citados en la patente
115 española N° 314.150 y la solicitud de patente española N° 328.007. Así, por ejemplo, son apropiados como materiales portadores el óxido de aluminio, el silicato de aluminio, el ácido silícico, el gel de sílice, la piedra pómez, las zeolitas o el carbón.

120 Los catalizadores contienen además del material portador, telurio elemental y/o uno o varios compuestos de telurio.

Para la preparación del catalizador se parte convenientemente de metal de telurio o de compuestos de telurio fácilmente accesibles técnicamente, por ejemplo, óxido, cloruro, oxicluro,
125 ro, sulfuro de telurio-IV, óxido o cloruro de telurio-II, los ácidos del telurio, teluritos, teluratos, telururos y otros. Asimismo se puede partir de compuestos de telurio orgánicos, por ejemplo, telururos de mono- y dialcohilo y de mono- y diaril-
lo, tricloruros de alcohol- y ariltelurio, dicloruros de dialcohil- o diariltelurio y otros.

130 Para la obtención del sistema consistente en catalizador



135 y portador se mezcla ventajosamente una solución que contenga telurio, por ejemplo, una solución muriática de cloruro de telurio-(IV), con uno de los portadores citados, y se deseca la mezcla mediante evaporación. El catalizador así obtenido, que contiene el telurio sustancialmente en forma combinada, puede ser empleado directamente para la reacción. Ahora bien, asimismo se le puede reducir, por ejemplo, con hidrógeno, dióxido de azufre y otros agentes de acción reductora, con lo que los compuestos de telurio son transformados en telurio elemental.

140 Ahora bien, para la eficacia del catalizador no es decisivo el emplear telurio elemental o compuestos de telurio. En la mayoría de los casos existe al cabo de un cierto tiempo después de iniciada la reacción, independientemente de si se ha utilizado telurio elemental o un compuesto de telurio, una mezcla de telurio elemental y telurio combinado. La presencia de selenio en el catalizador no es perjudicial para la reacción. Convenientemente se ajusta el contenido de telurio o de compuestos de telurio en el sistema de catalizador y portador de tal modo, que el sistema contenga entre 0,5 y 20% en peso de telurio. No obstante no existe inconveniente en poner en práctica el procedimiento con concentraciones de telurio más bajas o más altas. Además pueden los catalizadores contener adicionalmente compuestos metálicos alcalinos y/o compuestos básicos de nitrógeno o sus sales.

155 En el caso de que en la preparación de los catalizadores se



1961

empleen a la vez compuestos alcalinos, se utilizan especialmente sales alcalinas, preferentemente las sales del potasio, rubidio y cesio, si bién también a la vez sus óxidos o hidróxidos.

160 En el caso de emplearse a la vez compuestos básicos de nitrógeno para la preparación de los catalizadores, resultan especialmente apropiados el amoniaco y aminas orgánicas y sus sales con ácidos inorgánicos y orgánicos.

165 Sales apropiadas de compuestos básicos de nitrógeno son, por ejemplo las sales amónicas y sales amónicas sustituidas por radicales de hidrocarburos. Así, por ejemplo, se emplean:

- 170 a) Sales mono, di, tri y tetraalcoholamónicas con grupos alcoholo iguales o distintos, tales como sales metil, dimetil, trimetil, tetrametil, tri-i-propil, metil-etil, estearil, metil-butyl-dodecil-amónicas y otras;
- 175 b) Sales arilamónicas, tales como sales de anilinio, así como sales mono, di y trialcohol-monoaril-amónicas, tales como las sales de N-metil, N,N-dimetil y N,N,N-trimetilanilinio;
- 175 c) Sales amónicas de los aza-cicloalifatos, tales como las sales pirrolidínicas y piperidínicas, y sus derivados N-mono y N,N-dialcoholicos, y además, por ejemplo, las sales bis-1,5-pentametilenamónicas $[(CH_2)_5N(CH_2)_5]^+ X^-$;
- 180 d) Las sales de bases de nitrógeno aromáticas, tales como las sales de piridinio, quinolinio e isoquinolinio, y



sus derivados alcohólicos, tales como, por ejemplo sales de N-metil-piridinio o picolinio, y sales de lutidinio y colidinio.

185 Ahora bien, además de las sales monoamónicas, son utilizables también las sales de aminas polivalentes:

e) Sales alcoholidendiamónicas, tales como sales etilendiamónicas, hexametilendiamónicas, fenilendiamónicas y otras.

190 Asimismo son apropiadas aminas orgánicas que, además de C, H, y N, contienen también otros elementos, por ejemplo oxígeno, tales como las mono, di y trialcanolaminas, y sus sales.

Los componentes aniónicos de las sales metálicas alcalinas o bien de las sales amónicas sustituidas eventualmente por radicales orgánicos, se derivan preferentemente de los ácidos de los no metales, que tienen la fórmula general $H_n X_m O_p$, siendo $n = 1, 2, 3$ ó 4 ; $m = 1, 2, 3$, ó 4 ; $p = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$, y $X = F, Cl, Br, J, S, Se, N, P, C$, tal como, por ejemplo, halógenuros, calcogenuros, sulfitos, sulfatos, nitratos, fosfatos, carbonatos y otros. Al emplearse sales de ácidos polibásicos, se pueden utilizar sales ácidas o neutras.

Ahora bien, al mismo tiempo pueden emplearse asimismo sales de ácidos orgánicos, por ejemplo, de los ácidos grasos con 1 a 5 átomos de carbono.

205 En casos especiales se pueden obtener los catalizadores



también a partir de compuestos que contengan, tanto telurio, como también metales alcalinos o el grupo amonio, por ejemplo, teluritos, teluratos o hexacloroteluratos alcalinos o amónicos.

210 En particular se puede mezclar con el material portador convenientemente, por ejemplo, una solución acuosa muriática conteniendo cloruro de telurio-IV y cloruro potásico; o una solución acuosa conteniendo cloruro de cesio y ácido telúrico, o una solución (alcalina) de óxido de telurio-IV en solución acuosa de hidróxido de rubidio, secándose después eventualmente la
215 mezcla, o concentrándose mediante evaporación. Ahora bien, es asimismo posible aplicar los componentes del catalizador sucesivamente sobre el portador; así, por ejemplo, se puede impregnar primeramente el portador con cloruro de telurio-IV en ácido clorhídrico, tratar la mezcla con dióxido de azufre, con lo que
220 se forma telurio elemental, y seguidamente aplicar la sal de metal alcalino, por ejemplo, cloruro de rubidio; asimismo se puede aplicar sobre el portador primeramente la sal de metal alcalino, por ejemplo, sulfato de cesio, y a continuación un compuesto de telurio, por ejemplo, ácido telúrico.

225 En muchos casos varía la composición del catalizador mixto recién utilizado durante la reacción conforme al invento; en especial se presenta al cabo de un cierto tiempo de reacción inicial el telurio contenido en el catalizador parcialmente en forma elemental, mientras que los compuestos de metales alcalinos



230 se transforman a menudo parcial o totalmente en los cloruros.

Convenientemente se ajusta el contenido de telurio o de compuestos de telurio en el sistema de catalizador y portador de tal modo, que el sistema contenga entre 0,1 y 30, preferentemente entre 0,5 y 20% en peso de telurio. La proporción atómica entre los metales alcalinos contenidos en el catalizador y el telurio libre o combinado, se ajusta convenientemente a valores comprendidos entre 0,1 y 10.

Asimismo se pueden mezclar con el portador convenientemente soluciones acuosas eventualmente ácidas o alcalinas, que tengan simultáneamente compuestos de telurio y de amonio concentrándose eventualmente la mezcla mediante evaporación. Así, por ejemplo, se puede partir de soluciones acuosas muriáticas de cloruro de telurio-IV y cloruro dimetilamónico, o de soluciones acuosas de ácido telúrico y sulfato de anilinio, o bien de una solución amoniacal de óxido de telurio-IV. También, no obstante, se pueden aplicar los componentes del catalizador sucesivamente sobre el portador; así, por ejemplo, se puede impregnar primeramente el portador con cloruro de telurio-IV en ácido clorhídrico, tratar la mezcla con dióxido de azufre para la reducción del compuesto de telurio-IV, y seguidamente aplicar una solución acuosa de sal amónica, por ejemplo, una solución de cloruro de piridinio; asimismo se puede aplicar también primeramente sobre el portador la sal amónica en cuestión, por ejemplo, cloruro de tetrametil-



255 amonio, y seguidamente un compuesto de telurio, por ejemplo, ácido ortotelúrico acuoso.

260 En muchos casos varía la composición del catalizador mixto recién utilizado durante el transcurso de la reacción conforme al invento; en especial se presenta al cabo de un cierto tiempo de reacción inicial el telurio contenido en el catalizador parcialmente en forma elemental, mientras que las sales amónicas empleadas se transforman a menudo total o parcialmente en los cloruros y/o las aminas libres. Convenientemente se ajusta el contenido de telurio o de compuestos de telurio en el sistema de catalizador y portador de tal modo, que el sistema contenga entre 0,5 y 20% en peso de telurio. Ahora bien, el procedimiento puede ponerse en práctica sin ningún inconveniente a concentraciones de telurio más bajas o más altas. La proporción atómica entre el nitrógeno amónico contenido en el catalizador y el telurio libre o combinado, se ajusta convenientemente a valores comprendidos entre 0,1 y 10.

270 Ejemplo 12

275 Dos tubos de vidrio superpuestos verticalmente y provistos de camisas, de 35 mm de diámetro y cada uno de ellos de 500 mm de largo, se llenan con un catalizador, que por cada 100 ml de volumen aparente de bentonita (bolas de 4 mm de diámetro), contiene 4 g de metal de telurio. A presión normal se hacen pasar 50 l de propileno, 20 l de oxígeno y 30 l de cloruro de hidró-



280 geno a la hora, que se introducen por la base del tubo inferior. El gas de la reacción, una vez que ha abandonado el tubo superior, atraviesa un refrigerador ajustado a 20°C, en el que se obtiene el agua producida por la reacción, en forma de ácido clorhídrico acuoso. El gas que queda, es sometido a análisis.

285 En el primer ensayo se ajusta la temperatura en el tubo inferior a 225°C, y a 115°C en el tubo superior. A través de una esclusa consistente en dos espitas de vidrio, se dejan escapar del tubo inferior dos veces 50 ml de catalizador a la hora, volviéndolo a introducir inmediatamente en el tubo superior a través de una esclusa similar. Al cabo de 50 horas de funcionamiento, no ha experimentado el catalizador exteriormente ninguna variación. 290 El condensado acuoso muriático de detrás del refrigerador no contiene telurio. Tampoco en el sistema de refrigeración, ni en las paredes de los tubos de reacción, se observa una deposición de telurio. El análisis del gas de salida indica una producción de aproximadamente 15 g de cloruro de alilo a la hora.

295 En el segundo ensayo (ensayo comparativo) se retira el tubo superior, no haciéndose circular el catalizador. En condiciones de ensayo por lo demás idénticas, se observa la separación de metal telurio en el extremo del reactor, en el punto de transición con el refrigerador y en el refrigerador. En el producto de condensación esta contenido, además del metal telurio, también un 300 compuesto de telurio-IV. Al cabo de 50 horas de funcionamiento



305 contienen cada 100 ml del catalizador ya únicamente 3,7 g de telurio, en lugar de 4 g de telurio que contenía originalmente. La producción de cloruro de alilo es prácticamente la misma que la del primer ensayo.

Ejemplo 2º:

310 El reactor empleado consiste en un tubo de vidrio de 130 cm de largo, dispuesto verticalmente. El diámetro del reactor es por abajo de 4 cm, y de 8 cm por arriba. El ensanchamiento desde 4 a 8 cm, se encuentra a 100 cm de altura por encima del fondo. El reactor está cerrado por abajo y por arriba con una frita de vidrio. La parte inferior del reactor se caldea eléctricamente a 200°C hasta una altura de 60 cm por encima de la frita de vidrio inferior. La parte superior del reactor, de 315 70 cm de largo, se calienta a 125°C mediante calentamiento por aceite.

320 En el reactor se introducen 450 g de dióxido de silicio con una densidad aparente de 0,55 g/cm³, 30 g de metal de telurio en polvo y 30 g de cloruro amónico pulverizado. Los tres componentes del catalizador tienen un diámetro de grano de 0,003 a 0,004 cm y se mezclan íntimamente, antes de ser introducidos en el reactor. La mezcla llena al reactor, en estado de reposo, hasta una altura de 70 cm. Al hacer pasar a continuación a través de ella una mezcla de gases de propileno, oxígeno y cloruro de hidrógeno a presión normal, es puesto el catalizador en un movimiento turbulento, semejante a un líquido en 325



330 ebullición. Al mismo tiempo alternan rápidamente, tanto temporal como localmente, zonas ascendentes del catalizador y zonas descendentes. El nivel del catalizador se encuentra, durante el funcionamiento, a 70 a 95 cm de altura, según la cantidad de paso de gas.

335 Para una cantidad de paso a la hora de 75 l de propileno y sendos 30 l de oxígeno y cloruro de hidrógeno, asciende la altura del nivel del catalizador a 80-90 cm. La mezcla que abandona el reactor fué enfriada. Se obtuvo con ello un producto de condensación, que a la hora contiene aproximadamente 50 g de cloruro de alilo. Al cabo de 376 horas contenía el catalizador todavía 28,9 g de telurio. La pérdida de telurio, por lo tanto, fué de tan sólo 0,057 g de telurio por cada kg de cloruro de alilo, para una producción de cloruro de alilo de 19,3 kg.

340 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el día 23 de Julio de 1.965, bajo el número F 46 702 IVb/12o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

=====

350 1). Un procedimiento para la obtención de cloruro de alilo y de sus productos monometilsustituídos 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,



1967

355 o c) mezclas de olefinas con 3 ó 4 átomos de carbono, cloruro de hidrógeno y monocloroparafinas con 3 ó 4 átomos de carbono, con ayuda de catalizadores portadores que contienen telurio elemental y/o compuestos de telurio, caracterizado porque las sustancias de partida son hechas reaccionar en catalizadores movidos continua o discontinuamente.

360 2.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los catalizadores son movidos en el mismo sentido o a contracorriente con relación a la dirección de la circulación del gas,.

365 3.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las sustancias de partida y el catalizador recorren una zona montada a continuación con relación al sentido de circulación del gas, con un nivel de temperatura inferior al de la zona de reacción.

370 4.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la zona dispuesta a continuación es hecha funcionar a temperaturas inferiores a 200°C, con preferencia inferiores a 150°C, y superiores al punto de rocío de los productos de la reacción bajo la presión empleada y en las condiciones de concentración elegidas.

5.) "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLORURO DE ALILO Y



DE SUS PRODUCTOS MONOMETILSUSTITUIDOS".

375

Esta Memoria consta de diecisiete hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 20 de Julio de 1.966